

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Claude RABILLER

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE DE L'ACYLATION DES ALCYNES
SYNTHESE ET REACTIVITE EN SERIE CYCLOPENTENYLIQUE

Soutenue le 1er Février 1974 devant la commission d'examen

M. H. QUINIOU
M. J.M. CONIA

}

Présidents

M. G. NOMINE
M. G. MARTIN

}

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555012_0007

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Claude RABILLER

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE DE L'ACYLATION DES ALCYNES
SYNTHESE ET REACTIVITE EN SERIE CYCLOPENTENYLIQUE

Soutenue le 1er Février 1974 devant la commission d'examen

M. H. QUINIOU
M. J.M. CONIA

}

Présidents

M. G. NOMINE
M. G. MARTIN

}

Examineurs

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'U.E.R. de Chimie de NANTES.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur et Madame MARTIN qui ont dirigé cette étude et qui m'ont aidé de leurs précieux conseils.

Je remercie sincèrement Messieurs les Professeurs CONIA et QUINIOU qui m'ont fait l'honneur de présider ce jury de thèse, ainsi que Monsieur NOMINE, Directeur de Recherches de la Société ROUSSEL-UCLAF qui a bien voulu juger ce travail.

Les microanalyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire de Monsieur DORME et les spectres Infra-Rouge enregistrés dans le laboratoire de Monsieur le Professeur WOJTKOWIAK ; qu'ils soient assurés de mes remerciements.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été effectués au laboratoire grâce à la compétence du service de maintenance ; à ce sujet, je remercie vivement Monsieur BERRY et Madame MABON.

J'exprime également toute ma gratitude à Madame MACE qui s'est chargée de la frappe de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur BONNEAU qui a réalisé les nombreux croquis.

Je remercie enfin tous mes camarades de Laboratoire pour leur collaboration amicale, en particulier Madame HAJDUKOWIC qui a étudié la stéréochimie et plus particulièrement la conformation des cyclopenténones.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE 1</u>	
<u>ACYLATION DES ALCYNES ET DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE DES CYCLOPENTENONES - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	2
11 - <u>Acylation des alcynes</u>	3
12 - <u>Méthodes de synthèse des cyclopenténones</u>	5
121 - Etat naturel.....	5
122 - Synthèse à partir de motifs cyclopentaniques.....	6
a - Déshydrohalogénéation des α -chlorocyclopentanonones ou de leurs acétals.	
b - A partir des cyclopentanediones-1,2.	
c - Pyrolyse des cyclopentènediols-3,4 ou -3,5.	
d - Addition du chlorure de nitrosyle.	
e - A partir des dérivés du cyclopentadiène.	
123 - Cyclisation en milieu basique des composés dicarbonylés	8
124 - Réactions de type FRIEDEL-CRAFTS.....	10
125 - Méthodes diverses.....	12
126 - Méthodes de synthèse des alkyldènecyclopenténones	14

CHAPITRE 2

ACYLATION DES ALCYNES PAR LES CHLORURES D'ACIDES

<u>α-ETHYLENIQUES.....</u>	19
<u>PREAMBULE.....</u>	20
21 - <u>Préparation des matières premières.....</u>	22
211 - Solvants catalyseurs.....	22
212 - Acétyléniques.....	22
a - Acétylène.	
b - Alcynes vrais.	
c - Alcynes disubstitués.	
213 - Acides α -éthyléniques.....	23
a - Acides alkylés.	
b - Acides α ou β halogénés.	
214 - Chlorures d'acides.....	24
22 - <u>Résultats.....</u>	25
23 - <u>Détermination de la structure des composés obtenus.....</u>	29
231 - Résonance Magnétique Nucléaire.....	30
232 - Spectrographie de masse.....	34
233 - Absorption dans l'infra-rouge.....	35
234 - Absorption dans l'ultra-violet.....	36
235 - Chromatographie en phase vapeur.....	37
24 - <u>Etude de l'influence des conditions expérimentales.....</u>	38
241 - Influence de la structure des réactifs.....	38
a - Chlorures d'acides.	
b - Alcynes.	
c - Stéréochimie des réactifs et des composés obtenus.	
242 - Influence de la température.....	44
243 - Influence du solvant et du catalyseur.....	46
244 - Mécanisme réactionnel.....	49
<u>Conclusion.....</u>	55

CHAPITRE 3

<u>ETUDE DE LA REACTIVITE DES HALOGENO-5, DES DIHALOGENO-4,5</u> <u>ET DES ALKYLIDENE-4 CYCLOPENTENONES</u>	57
<u>PREAMBULE</u>	58
31 - <u>Réduction</u>	59
311 - Réduction par l'hydrogène.....	59
312 - Réduction alkylante par les organo-lithiens.....	61
a - Réduction des chloro-5 cyclopentènonnes <u>III</u> .	
b - Réduction des alkylidène-4 cyclopentènonnes <u>IVB</u>	
32 - <u>Action des amines</u>	67
321 - Action des amines sur les chloro-5 cyclopentènonnes <u>III</u>	69
a - Résultats.	
b - Influence des conditions expérimentales.	
c - Mécanisme réactionnel.	
d - Activité pharmacodynamique des amino-5 cyclopentènonnes.	
322 - Action des amines tertiaires sur les dihalogéno-4,5 cyclopentènonnes.....	76
a - Résultats.	
b - Détermination de la configuration des produits obtenus par spectroscopie.	
33 - <u>Bromation</u>	82
331 - Substitution radicalaire du brome (action du N-bromosuccinimide).....	82
332 - Halogénéation par le brome.....	83
34 - <u>Acétalisation des chloro-5 cyclopentènonnes <u>III</u></u>	84
341 - Addition du méthanol catalysée par HCl.....	84
342 - Addition du méthanol catalysée par l'APTS en présence d'orthoformiate de méthyle.....	85
343 - Addition du glycol en présence de HCl en excès....	86
<u>Conclusion</u>	91

<u>CONCLUSION</u>	93
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	94
<u>ANNEXE I - PARTIE EXPERIMENTALE</u>	106
a - <u>Préparation des matières premières</u>	107
- Alcynes vrais.	
- Acide nPr-CH=C(Et)-COOH.	
- Acides α -éthyléniques α ou β .halogénés,	
. A partir des acides α -éthyléniques	
. Action de PCl_5 sur l'acétoacétate d'éthyle (Préparation de l'acide chloro-3 butène-2 oïque).	
. Oxydation de la méthyl β chlorovinylcétone (Préparation de l'acide chloro-3 propène -2 oïque).	
- Préparation des chlorures d'acides.	
b - <u>Acylation des alcynes - Préparation des cyclopenténones III III', IV, IV'</u>	109
- Acylation de l'acétylène <u>II A</u> par <u>I</u> ou <u>I'</u>	
- Acylation des alcynes <u>II B</u> , <u>II C</u> par <u>I</u> ou <u>I'</u>	
- Purification des cyclopenténones.	
. Elimination de l'acide éthylénique résiduel.	
. Purification des alkylidène-4 cyclopenténones <u>IV B</u>	
. Purification des cyclopenténones dihalogénées <u>III'A</u>	
c - <u>Hydrogénation et réduction</u>	111
- Hydrogénation catalytique de <u>IV B</u> en présence de Ni de RANEY sous pression de H_2 .	
- Addition des organo-lithiens sur les cyclopenténones <u>III</u> , <u>III'</u> , <u>IV B</u> (Synthèse de chlorocyclopenténols et de fulvènes)	
- Préparation des alkylidène-7, norbornadiènes-1,4.	
d - <u>Action des amines sur les chloro-5 cyclopenténones III</u>	112
- Réaction d'amination.	
- Séparation des produits obtenus (<u>XIII</u> , <u>XIV</u> , <u>XV</u>).	
e - <u>Action de la triéthylamine sur les dihalogéno-4,5 cyclopenténones (Obtention des dimères XVI)</u>	112

.../...

f - <u>Bromation</u>	113
- Bromation par le NBS des cyclopenténones <u>III</u> (Préparation des bromo-4 chloro-5 cyclopenténones <u>III</u>).	
- Addition du brome sur les cyclopenténones <u>III</u> , et synthèse des bromo-2 chloro-5 cyclopenténones <u>XVII</u> .	
g - <u>Acétalisation</u>	113
- Préparation du méthyl-4 chloro-5 triméthoxy-1,1,3 cyclopentane.	
- Acétalisation par le glycol des cyclopenténones <u>III</u> (Préparation des acétals de dichloro-2,4 cyclopentanones).	
h - <u>Préparation des dinitro-2,4 phénylhydrazones des diverses cyclopenténones</u>	114
i - <u>Spectroscopie</u>	114
- Résonance Magnétique Nucléaire.	
- Spectrographie de masse.	
- Infra-rouge.	
- Ultra-violet.	
j - <u>Chromatographie en phase vapeur</u>	115
k - <u>Détermination des constantes physiques</u>	116
<u>ANNEXE II - TABLEAUX</u>	117
- Tableaux 1 et 2 : Classification des diverses cyclopenténones obtenues par acylation des alcynes.....	118 et 119
- Tableaux 3 à 16 : Pourcentages, rendements, constantes physiques et indices de rétention chromatographique des différents composés	120 à 133
- Tableaux 17 à 23 : Résultats de la microanalyse élémentaire.....	134 à 140
- Tableaux 24 à 37a: Paramètres R.M.N. (δ et J) des différents cycles.....	141 à 155
- Tableaux 38 à 42.: Absorption dans l'Infra-rouge.....	156 à 160
- Tableau 43 : Absorption dans l'Ultra-violet.....	161

LISTE DES SCHEMAS ET TABLEAUX DANS LE TEXTE

Pages

I N T R O D U C T I O N

La littérature est florissante sur les réactions d'acylation de molécules insaturées mais peu de travaux sont consacrés aux alcynes. En outre, il faut noter que les recherches effectuées dans ce domaine sont relativement anciennes et que, faute d'outil structural efficace, un certain nombre de résultats sont contestables. En effet, l'acylation des alcynes par les chlorures d'acides α -éthyléniques par exemple ne conduit pas uniquement aux β -chlorovinylcétones éthyléniques comme l'indiquent KOTCHETKOV et coll. La majeure partie des mélanges réactionnels est constituée au contraire de cyclopenténones issues de la cyclisation des carbocations intermédiaires. Nous développerons particulièrement cet aspect ici. Par ailleurs, les halogénocyclopenténones obtenues sont originales et leur réactivité n'est pas une simple superposition des propriétés des différentes fonctions. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de préciser les caractères essentiels de leur réactivité. Nos résultats seront présentés de la manière suivante : le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique de l'acylation des alcynes et des méthodes de synthèse des cyclopenténones ; dans le chapitre 2 nous présentons les résultats obtenus lors de l'acylation des alcynes par les chlorures d'acides α -éthyléniques, et nous montrons les principaux aspects de la réactivité des cyclopenténones dans le chapitre 3.

C H A P I T R E 1

ACYLATION DES ALCYNES ET
DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE DES
CYCLOPENTENONES. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les réactions de type FRIEDEL-CRAFTS sont extrêmement utilisées en synthèse, tant au laboratoire, que dans l'industrie. Parmi ces réactions, l'acylation des systèmes insaturés a fait l'objet de très nombreux travaux : ainsi l'addition électrophile sur les noyaux benzéniques ou sur les oléfines constitue une méthode irremplaçable de synthèse des composés carbonylés. Cependant peu d'auteurs se sont intéressés à l'acylation des acétyléniques par les chlorures d'acides, en présence de catalyseurs.

Cette réaction fut étudiée pour la première fois en 1935 par CORNILLOT et ALQUIER (1). C'est par cette méthode que fut synthétisé le premier terme de la série des β -chlorovinylcétones.



La synthèse de ce composé avait été réalisée auparavant par acylation du chlorure de vinyle par le chlorure d'acétyle en présence de AlCl_3 .

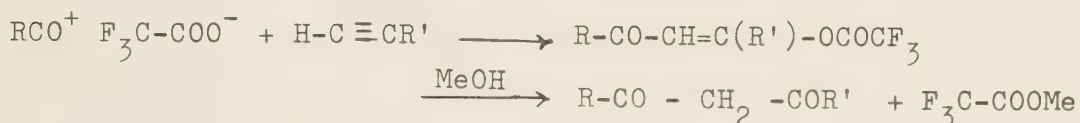
L'étude de l'acylation des alcynes fut poursuivie ensuite par KROEGER et coll. (2). Ces auteurs tentèrent d'améliorer les rendements en utilisant divers acides de LEWIS (PCl_5 , PCl_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 , SnCl_4). En 1937-1938, I.G. FARBENINDUSTRIE déposa plusieurs brevets sur la synthèse de diverses β -chlorovinylcétones par cette méthode (3).

On relève également dans la littérature un certain nombre de travaux relatifs à l'acylation des alcynes par les chlorures de benzoyle (4)(5)(6), les chlorures d'acides aliphatiques halogénés (7)(8) ainsi que les chlorures d'acides α -éthyléniques (8)(9). L'influence du solvant, du

.../...

catalyseur et de la température a été étudiée systématiquement par différents chercheurs (10)(11)(12)(13) en vue d'améliorer les rendements en β -chlorovinylcétone.

L'acylation des alcynes peut également s'effectuer à l'aide de différents agents acylants tels que l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc (14, 15) et l'acide acétique en présence d'anhydride trifluoroacétique (16). Notons que l'utilisation de $(CF_3CO)_2O$, CH_3COOH conduit aux diones-1,3.



Cette réaction a pu être appliquée à la synthèse de la cyclohexanedione-1,3 par acylation intramoléculaire (17, 18) de l'acide hexyne-5 oïque.

Récemment H. MARTENS et G. HOORNAERT (19) ont étudié l'acylation de l'hexyne-2 par différents chlorures de benzoyle en présence de $AlCl_3$ sous l'angle stéréochimique et cinétique en vue d'expliquer la formation d'indénones. Comme on peut le constater, l'acylation des acétyléniques reste encore un domaine pratiquement inexploré. A l'origine de notre travail nous nous sommes intéressés à cette réaction dans l'espoir d'obtenir les β -chlorovinylcétones éthyléniques synthétisées par KOTCHETKOV (8) au moyen de l'acylation des alcynes par les chlorures d'acides α -éthyléniques. Nous voulions opposer ces composés aux organo-cadmiens en tant que vinylogues des chlorures d'acides (20). Mais, en fait, les β -chlorovinylcétones éthyléniques ne se font en général pas et nous discuterons ce point ultérieurement.

L'examen attentif des spectres de résonance magnétique nucléaire des produits obtenus nous a révélé l'existence des cyclopenténones qui constituent l'essentiel du mélange réactionnel (21, 22, 23, 24, 25, 25a). Ces cyclopenténones peuvent appartenir à trois catégories : les chloro-5 cyclopenténones, les dihalogéno-4,5 cyclopenténones et les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones. Ces composés sont originaux en grande majorité, mais cet aspect ne justifierait peut-être pas à lui seul les recherches entreprises.

.../...

Il nous a semblé intéressant de dresser une liste des diverses méthodes de synthèse des cyclopenténones pour situer et mettre en valeur l'intérêt de notre procédé.

12 - METHODES DE SYNTHESE DES CYCLOPENTENONES

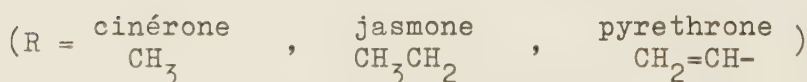
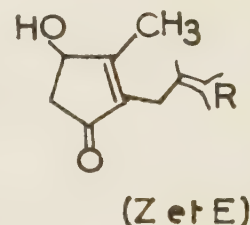
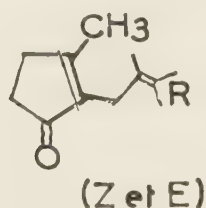
121 - Etat naturel

On sait que le règne végétal est extrêmement riche en carbocycles et notamment en cyclopenténones. Ainsi les essences extraites des pétales de certaines fleurs contiennent des dérivés des pyrethrines. Les pyrethrines se subdivisent en deux classes :

les pyrethrines

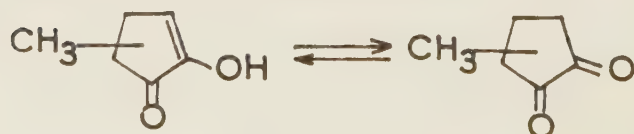
et

les pyrethrolones



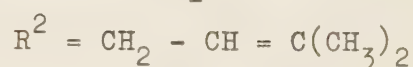
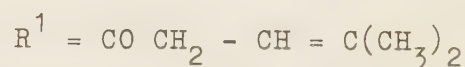
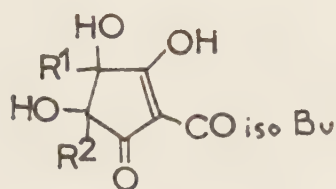
Ces cyclopenténones ont une odeur agréable et sont très utilisées en parfumerie, de même que leurs dérivés dihydro. Du fait de leur utilisation industrielle, la chimie de ces cyclopenténones a connu un essor considérable. Les travaux de S.H. HARPER et coll. (26)(27) et de F.B. LA FORGE et coll. (28)(29) entre autres, ont permis de synthétiser industriellement ces composés. Certains d'entre eux peuvent être de puissants insecticides lorsque R est convenablement choisi (77).

La carbonisation ou le traitement de certains bois par une solution de soude à 100°C permet d'extraire des cyclopentanediones méthylées en équilibre avec leur forme énolique (30, 31, 32, 33).



Des cyclopenténones du même type (méthyl dihydroxy-2,3 cyclopentène-2 ones)*sont également extraites de plantes africaines et du café. Certaines d'entre elles sont des poisons assez violents. Leur structure a pu être élucidée et leur synthèse réalisée par HESSE et coll. (34, 35), GIANTURCO et coll. (36).

On peut également citer l'humulinone dont la structure, longtemps controversée, fut déterminée par R.M.N. (37) et par voie chimique (38)



122 - Synthèse des cyclopenténones à partir des motifs cyclopentaniques

a - Déshydrohalogénéation des α -halogénocyclopentanones par action de divers agents nucléophiles (39, 40, 41, 42). On peut appliquer cette réaction aux acétals des α -halogénocyclopentanones (43, 44).

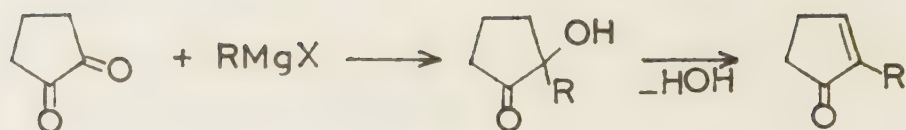
b - A partir des cyclopentanediones-1,2

Ces composés réagissent sous leur forme énolique avec les amines pour former des énamino-2 cyclopentène-2 ones (45). En présence de chlore et sous influence U.V. on obtient des chloro-3 cyclopentanediones-1,2 qu'on hydrolyse en dihydroxy-2,3 cyclopentène-2-ones par H_2SO_4 dilué (34, 35, 36).

La réduction alkylante des cyclopentanediones-1,2 par les organomagnésiens conduit aux alkyl-2 cyclopentanol-2 ones (46, 46a) facilement déshydratables.

.../...

Ces composés sont appelés "reductic acids" en anglais.

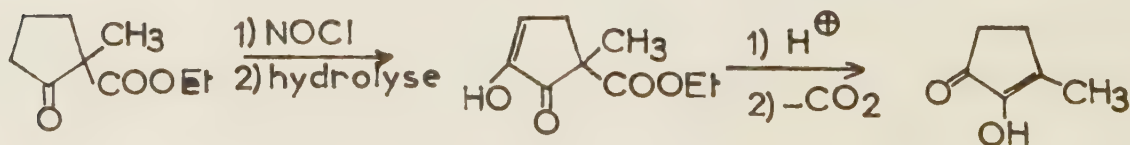


c - Pyrolyse des cyclopentène-1 diols-3,4 ou -3,5

Lorsque l'on chauffe ces composés à 200°C, on provoque la déshydratation, avec formation intermédiaire d'énol qui se tautomérise en cyclopentènone (47).

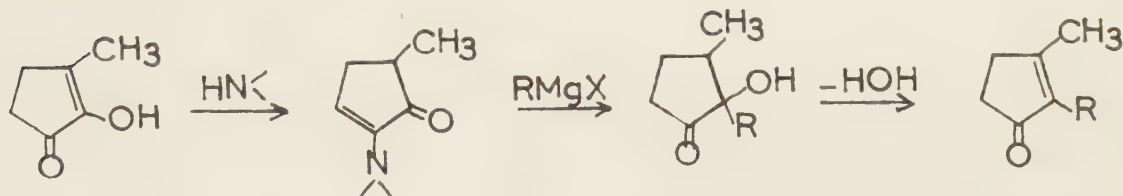
d - Réactions avec le chlorure de nitrosyle

Le chlorure de nitrosyle s'additionne aux alkyl-1 chloro-1 cyclopentènes (48, 49) pour conduire aux nitroso-2 cyclopentanes correspondants sous forme de dimère. Celui-ci est ensuite traité par une solution de pyridine dans l'acétone. Le sel ainsi obtenu chauffé en présence de H_2SO_4 dilué se transforme en alkyl-2 cyclopentène-2 ones et en alkyl-2 cyclohexène-2 ones. Par ailleurs, NOCl réagit sur la carbéthoxy-2 méthyl-2 cyclopentanone (50) et l'hydrolyse du produit formé fournit la carbéthoxy-2 méthyl-2 cyclopentènone. Celle-ci est à nouveau hydrolysée puis décarboxylée en cyclopenténolone. Cette méthode constitue une excellente voie d'accès aux cyclopentènonnes issues du café (36) et présentant son arôme caractéristique.



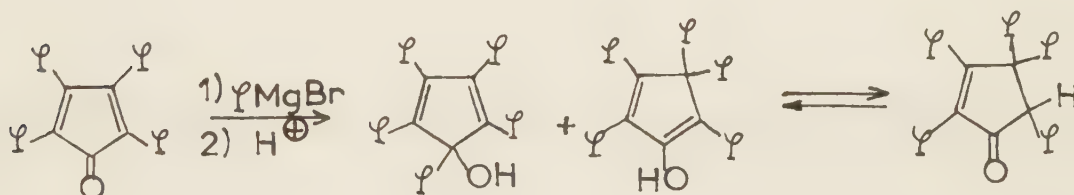
.../...

Par ailleurs, ces composés ont une grande importance synthétique : ce sont en effet des intermédiaires dans la préparation des dérivés de la jasmone par la méthode suivante (50 a)



e - A partir du cyclopentadiène et de ses dérivés

L'hydrolyse acide du tétrachlorocyclopentadiène (52) conduit avec de bons rendements à la trichloro-2,3,4 cyclopentène-2 one. Notons également que l'action du bromure de phényl magnésium sur les tétracyclones (tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentadiénones) est susceptible de fournir des cyclopenténones par suite de la migration d'un noyau phényle (53).

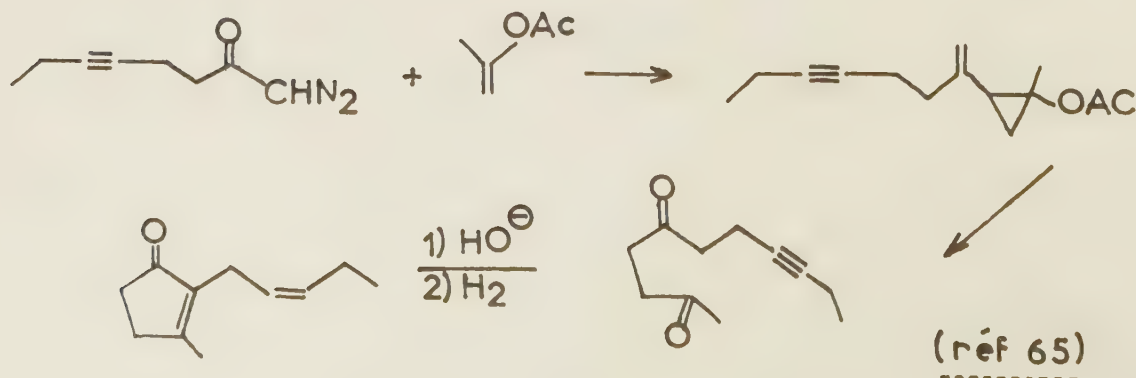
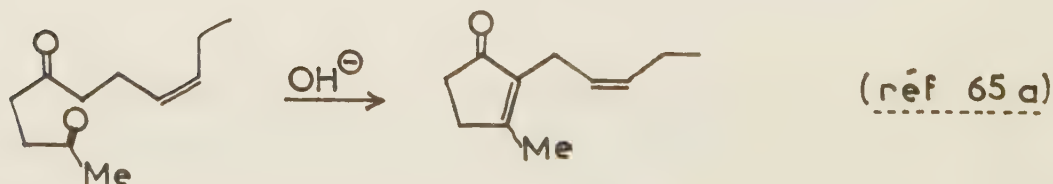
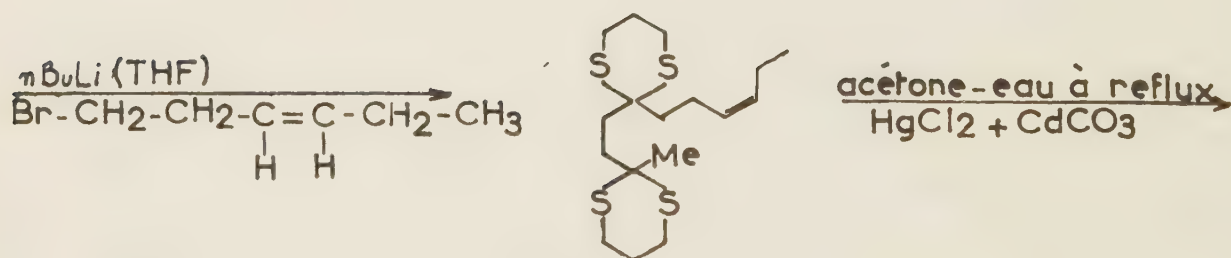
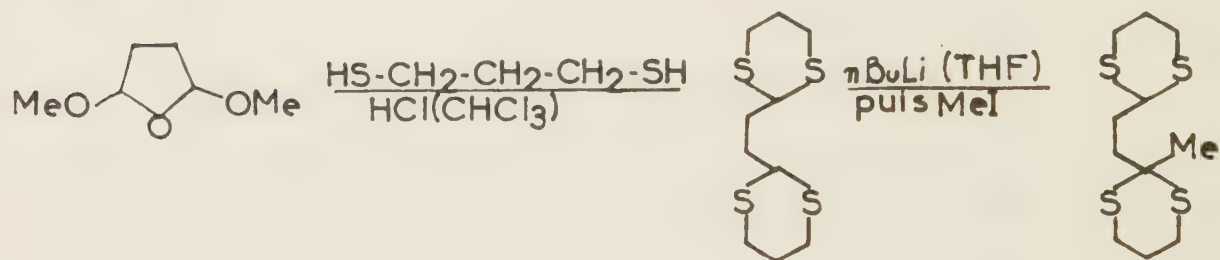


123 - Cyclisation en milieu basique de composés dicarbonylés

Si la synthèse des cyclopenténones est relativement aisée à partir des dérivés cyclopentaniques, il n'en reste pas moins qu'une des principales méthodes de préparation est fournie par la cyclisation des composés α et β -dicarbonylés en milieu alcalin dilué. Les rendements sont souvent excellents ; c'est d'ailleurs par cette méthode que

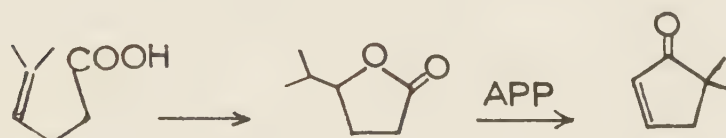
.../...

furent réalisées les premières synthèses des dérivés des pyrethrines. Parmi les composés dicarboxylés les plus utilisés on note essentiellement les diones-2,5 qui se cyclisent par crotonisation interne (26, 27, 28, 29, 54 à 65 a). La seule limitation qu'on puisse reprocher à cette méthode réside surtout dans la difficulté de préparation des matières premières : les diones-2,5. La synthèse des alkyl-9 nonène-8 diones-2,5 et les alkyl-9 nonène-8 diones-2,5 ol-4, notamment précurseurs des pyrethrines est assez délicate. Cependant de récents travaux (65, 65 a) montrent qu'il est devenu possible de réduire le nombre d'étapes dans la préparation des diones-2,5, comme l'indiquent les réactions décrites ci-dessous (synthèse de la cismone) :



Il faut aussi signaler une réaction du même type : la cyclisation selon DIECKMANN des diesters des acides hexène-2 dioïques-1,6 (66, 67). Cette réaction permet la synthèse de cyclopentène-2 ones substituées en position 5 par un groupement ester.

- 124 - Les réactions de cyclisation de composés éthyléniques fonctionnels selon FRIEDEL-CRAFTS constituent également une bonne méthode pour préparer des cyclopenténones. Ces réactions s'effectuent en présence des catalyseurs habituels : SnCl_4 , AlCl_3 , H_3PO_4 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, RSO_3H , P_2O_5 , APP. C'est ainsi que les acides δ ou γ -éthyléniques subissent une cyclisation déshydratante s'ils sont chauffés en présence d'acides de LEWIS (68 à 72). De même les γ -lactones perdent une molécule d'eau et dans ces conditions se cyclisent (73 à 77) en cyclopenténone. Certains auteurs ont émis des hypothèses quant au mécanisme de ces réactions ; ainsi O. RIOBE (72) a mis en évidence la formation intermédiaire de γ -lactones isolables au cours de la cyclisation des acides δ -éthyléniques. Il y aurait ainsi transformation préalable de l'acide δ -éthylénique en γ -lactone. Celle-ci pourrait ensuite évoluer en cyclopenténone avec perte d'une molécule d'eau.

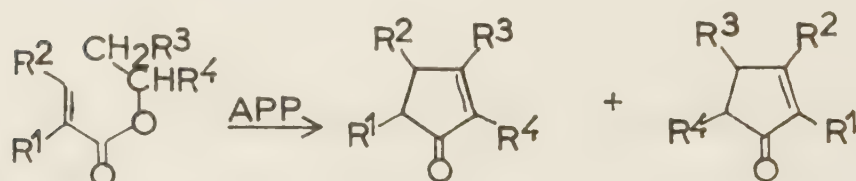


D'autres chercheurs (70) pensent au contraire que l'acide éthylénique s'ionise en présence de APP et ils invoquent la formation d'un ion carbénium intermédiaire.

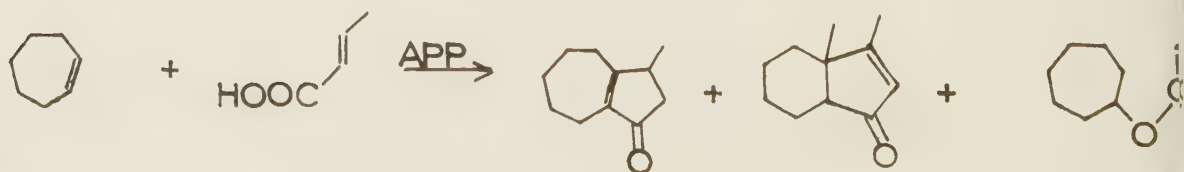


.../...

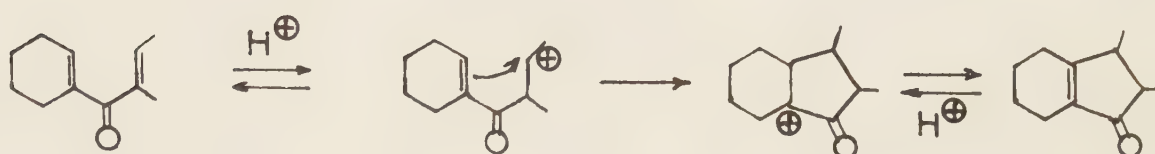
Les δ -lactones sont aussi susceptibles de se transposer en cyclopenténones sous action de l'APP (78, 79). Notons que ces réactions conduisent souvent à des mélanges de cyclopenténones et également de cyclohexénones. Différents auteurs (74, 77) les ont néanmoins utilisées avec succès pour préparer les dérivés des pyrethrines, par exemple. Nous constatons aussi sur ces deux exemples que les réactions de FRIEDEL-CRAFTS peuvent être très fructueuses lorsqu'on cherche à provoquer des cyclisations (79 a). Les travaux de J.M. CONIA et coll. sont très significatifs à cet égard : les esters d'acides α -éthyléniques chauffés en présence d'APP se transforment en cyclopenténones (80, 81, 82).



De même, l'acylation des alcènes par les acides α -éthyléniques en présence de catalyseurs constitue également une bonne voie d'accès aux cyclopenténones (83, 84, 85) comme l'indique l'exemple ci-dessous (85).



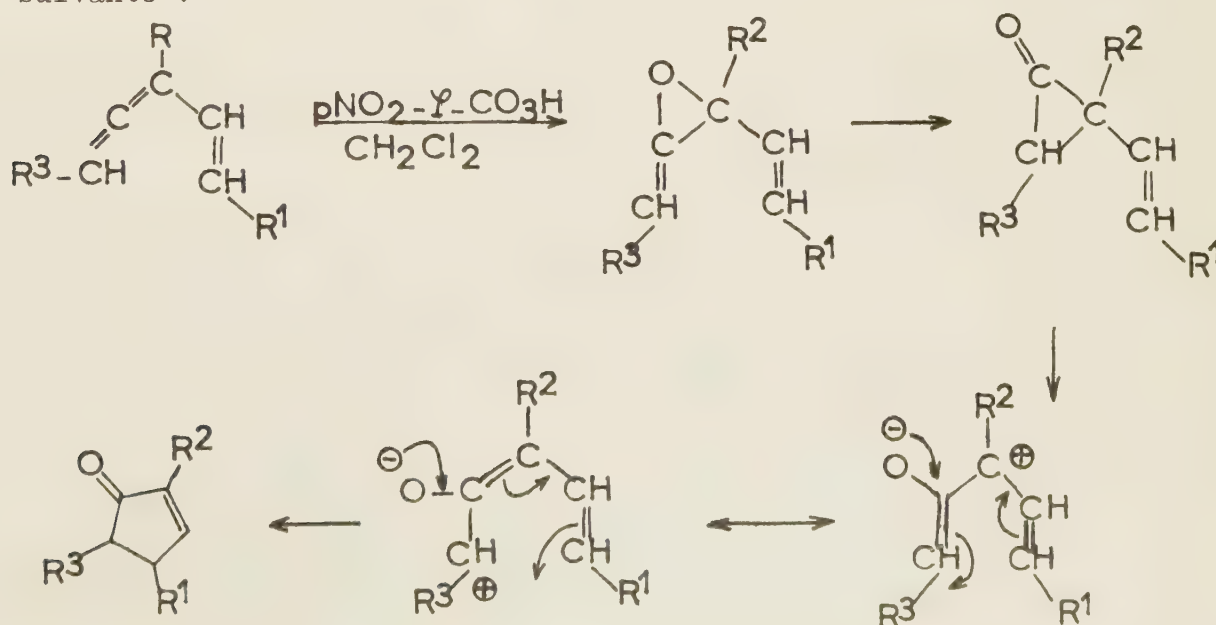
Dans cette réaction, l'ester formé joue un rôle très important et il est probable que la cyclisation s'effectue par son intermédiaire (80). La cyclisation intramoléculaire des divinylcétones ou des allylcétones en milieu acide phosphorique + acide formique (86, 87, 88) conduit aux indénones. Cette transposition peut être considérée comme une cyclisation intramoléculaire alkylante des alcènes :



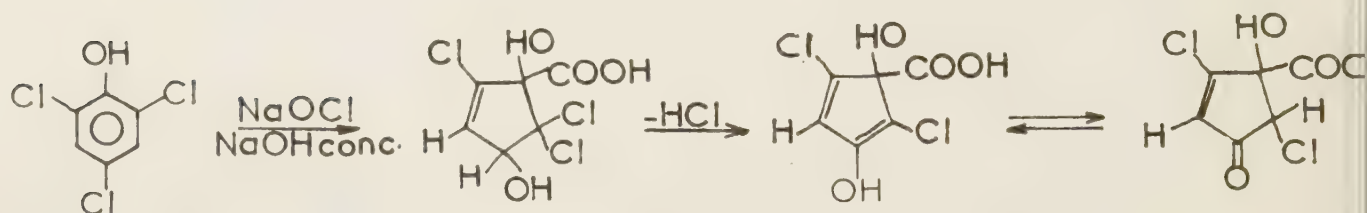
125 - Méthodes diverses

a - D'une manière assez générale on peut préparer les cyclopenténones en condensant les acétyléniques sur divers chlorures insaturés (allyle, crotyle, méthallyle....) en présence de nickel carbonyle et sous pression d'oxyde de carbone (91).

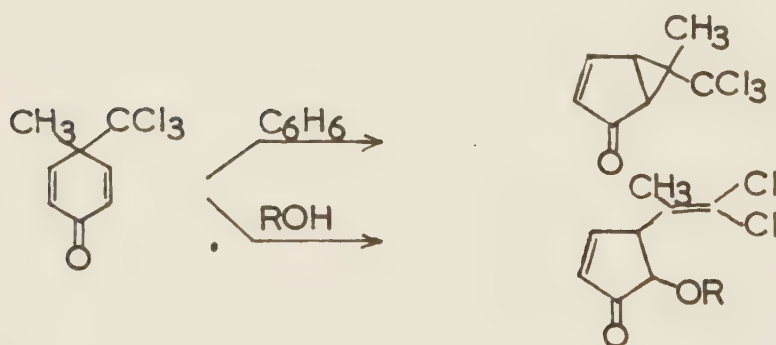
b - Une autre synthèse fut récemment réalisée par BERTRAND et coll. (92) ; il s'agit de l'oxydation par l'acide para-nitroperbenzoïque des triènes-1,2,4. Cette oxydation pourrait s'expliquer de la manière suivante :



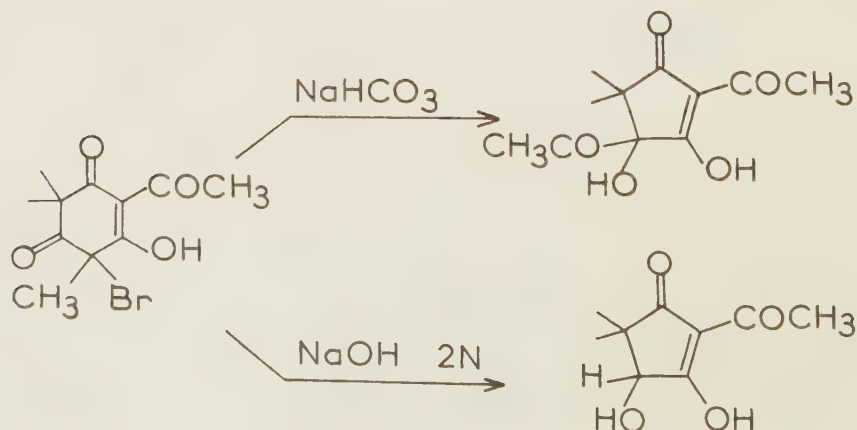
c - Citons enfin pour terminer quelques méthodes de réduction des cycles polyéniques. Le trichlorophénol par exemple, traité en présence de NaOCl et de soude concentrée conduit à des cyclopenténones fonctionnelles (93).



La dégradation photochimique de certaines cyclohexadiène-2,5 ones-1 (94) est susceptible également de fournir des cyclopenténones difficilement accessibles par les autres méthodes.

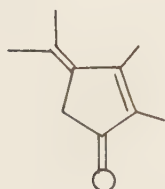
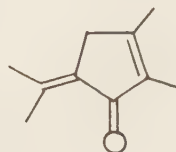
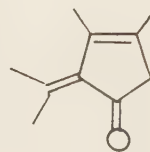


De même les phloroacylophénones subissent une contraction de cycle en milieu basique permettant ainsi la synthèse des dérivés de l'humulinone (95).



126 - Synthèses des alkyldènecyclopenténones

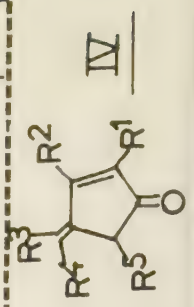
Ces composés sont nettement moins bien connus que les cyclopenténones et il existe peu de méthodes générales pour les préparer. On peut les classer en trois types suivant les positions relatives des différentes fonctions :

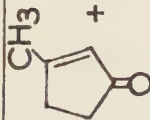
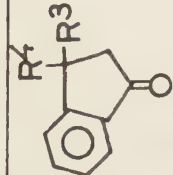
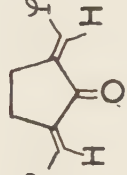
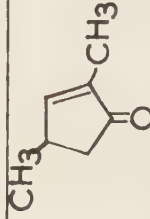
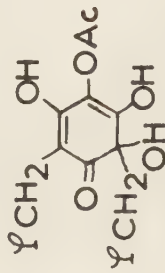
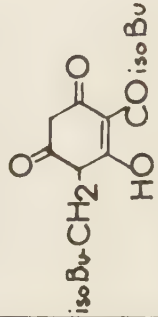
IVIV*IV**

Nous avons rassemblé dans les tableaux suivants les modes d'obtention respectifs de IV, IV*, IV**.

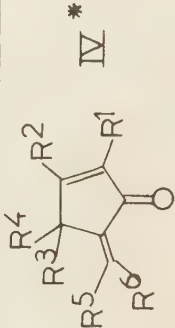
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Type de synthèse	Produits de départ	Intermédiaires et conditions de réaction	Ref.
H	H	C ₆ H ₄ (OH)	H	H	Rupture de cyclopropanes		Action de NaOH à chaud	96
H	CH ₃			H	Condensation de CH ₂ =C-CH=CH ₂ sur OCH ₃ sur les cyclopenténones		Produit secondaire se formant au cours de cette réaction à 200°C	97
H	CH ₃	H		H	Déshydratation en présence de (CH ₃ CO) ₂ O		Chauffage à reflux	97
H	H			H	Déshydrohalogénéation des cyclopentanones α-halogénées		Action de CaCO ₃ en présence de N-méthylpyrrolidinone ou dans un solvant aprotique à 180°C	98
H	C(CH ₃) ₃			H	Autoxydation des dérivés du 5-T-butylrésorcinol		Traitement par une solution normale de soude	99
CH ₃		CN	CN		Cycloaddition des ynamines aux cyclopropènes	 + R ¹ -C≡C-N<	Obtention intermédiaire de fulvènes 	100
CH ₃		CN	CO					
i(Et) ₂		CN	CN					

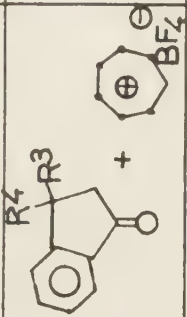
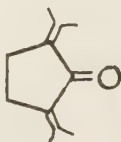
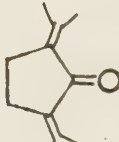
- Modes d'obtention des benzylidène, cycloalkylidène et alkylidène-4 cyclopentène-2 ones-1 :



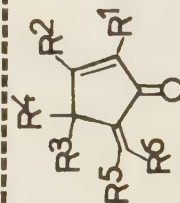
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Type de synthèse	Produits de départ	Intermédiaires et conditions de réaction	Ref.
H	CH ₃	H	H	C ₃ H ₇	H	Condensations d'aldéhydes aliphatiques sur les cyclopenténones	 + R ⁵ -CH=O	Milieu basique	105
H	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	H				106
H	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₃	H				107
					H			Milieu basique	108
		H	H	CH ₃	H		+ R ⁵ - CH = O (ou R ⁵ -CO-R ⁶)		109
		H	H	CH ₃	CH ₃				110
acétoxy benzyle	H	H	H		H	Action de AC ₂ O additionné de SeO ₃ dans CH ₃ COOH		Reflux de AC ₂ O	111
CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	Condensation de CH ₂ =CH-OAc sur une cyclopenténone		L'alcoylidène cyclopenténone obtenue est un produit secondaire	112
CH ₃ CO	OH	H	H		H	Contraction de cycles du type phloroacylophénones		Action d'une solution de soude à reflux	95
CO-iso Bu	OH	H	H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H			Action d'une solution EtONa dans EtOH	

- Modes d'obtention des alkylidène-5 cyclopentène-2 ones-1.

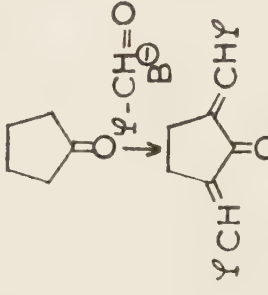


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Type de synthèse	Produits de départ	Intermédiaires et conditions de réaction	Ref.
		H	H		H	Action du cation tropénium sur les indanones			113
		H	H	CH ₃	CH ₃	Sulfuration dialkylidène 2,5 cyclopentanones		Sulfuration par le soufre à 200°C	114 a, b c
(CH₃)₂CH CH₂ (CH₃)₂CH Et	H H H H	H H H H	H H H H	CH₃ CH₃ CH₃ CH₃	CH₃ CH₃ H CH₃	Migration de doubles liaisons en présence d'acide polyphosphorique		Chauffage des dialcoylidène cyclopenténones en présence de APP	51

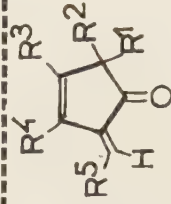
- Mode d'obtention des alkylidène-5 cyclopentène-2 ones-1



*
IV

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Type de synthèse	Produits de départ	Intermédiaires et conditions de réaction	Ref
H	CH ₃	C ₆ H ₃ (O ₂ CH ₂)			Condensation d'un aldéhyde aromatique sur une cétone éthylénique	CH ₃ -CO-C(CH ₃)=CH(R ²) + R ⁴ -CH=O	Ces réactions s'effectuent en présence d'acide chlorhydrique anhydre. Il faut deux moles de benzaldéhyde pour une mole de cétone	101 et 102
H	CH ₃	C ₆ H ₃ (OCH ₃)						
H	CH ₃	C ₆ H ₄ (OCH ₃)	C ₆ H ₄ (OCH ₃)					
H	CH ₃	C ₆ H ₄ (OCH ₃)	C ₆ H ₃ (O ₂ CH ₂)	C ₆ H ₃ (O ₂ CH ₂)				
H	CH ₃				Condensation d'un aldéhyde aromatique sur une cétone aliphatique	 -CH=O + Et - CO - CH ₃	La réaction est menée en présence de HCl anhydre. Il faut trois moles de benzaldéhyde pour une mole de cétone	103
 -CH=		H	H		Condensation de la benzaldéhyde sur la cyclopentanone en milieu basique, et bromation photochimique au NBS		L'action du NBS s'effectue dans le CCl ₄ à reflux	104

- Modes d'obtention des benzylidène-5 cyclopentène-3 ones-1



IV **

C H A P I T R E 2

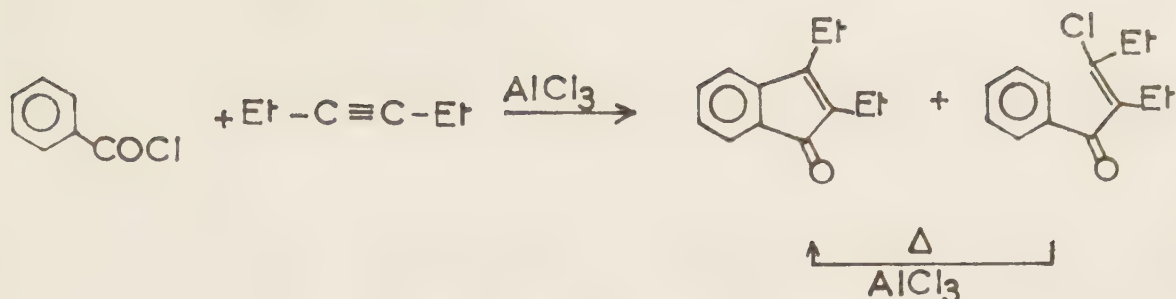
ACYLATION DES ALCYNES PAR
LES CHLORURES D'ACIDES α -ETHYLENIQUES

PREAMBULE

L'examen des données de la littérature nous a montré que l'acylation de acétyléniques par les chlorures d'acides restait un domaine encore méconnu. Par ailleurs les résultats obtenus par KOTCHETKOV et coll. (8) lors de l'acylation de l'acétylène par les chlorures d'acides α -éthyléniques sont contestables. En effet, la R.M.N. nous a permis de montrer que les β -chlorovinylcétones éthyléniques attendues ne se formaient pratiquement pas et nous nous sommes aperçus que l'essentiel du milieu réactionnel était constitué par des cétones cycliques, les chloro-5 cyclopenténones. La confusion faite par KOTCHETKOV peut s'expliquer par l'absence de toute étude structurale spectrographique et par une particularité chimique des chloro-5 cyclopenténones. En effet un argument essentiel de KOTCHETKOV repose sur l'identification des chlorocétones à partir des amino-vinyl cétones correspondantes. Mais nous montrerons dans le cours de ce travail que l'action des amines est susceptible de provoquer une ouverture du cycle et de conduire aux β -aminovinylcétones éthyléniques (115).



La cyclisation ainsi mise en évidence est à rapprocher de la formation de cyclopenténones à partir de composés du type divinylacétylène en présence de HCl et AlCl_3 (89, 90). Par ailleurs MARTENS et HOONAERT (19) ont récemment montré que notre cyclisation était susceptible (dans certains cas et sous certaines conditions) de se généraliser. Ainsi l'acylation de l'hexyne-2 par les chlorures de benzoyle produit des indénones. Ces auteurs remarquent également que la β -chlorovinylcétone (également formée au cours de cette réaction) peut être transformée en indénone par chauffage en présence de AlCl_3 .



Poursuivant nos recherches dans ce domaine, nous avons mis en évidence un autre type de cyclisation (24, 25) lors de l'acylation des alcynes mono et disubstitués par les chlorures d'acides α -éthyléniques. Les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones-1 issues de cette réaction sont le résultat d'une prototropie intervenant au niveau des carbocations intermédiaires (après addition du complexe électrophile sur l'acétylénique)



L'existence de b est inférée de la présence de β -chloroallylcétones dans le milieu réactionnel et il faut noter que cette prototropie présente un caractère assez général. Nous l'avons en effet observée en présence des chlorures de benzoyle (24) et d'acétyle (116). Nous pouvons constater une fois de plus l'apport essentiel de la R.M.N. en synthèse organique : les chloro-5 cyclopenténones, les β -chlorovinylcétones et les β -chloroallylcétones ont la même masse moléculaire et des constantes physiques très voisines. Ces composés sont donc difficilement identifiables autrement que par voie spectroscopique. De manière à généraliser cette réaction, nous avons ensuite entrepris l'étude de l'acylation des alcynes par des chlorures d'acides insaturés α ou β halogénés. Les dihalogénocyclopenténones formées au cours de ces réactions sont le fruit de réarrangements successifs des carbocations intermédiaires. Ces réarrangements, bien que présentant des analogies avec les précédents, se différencient nettement par

.../...

l'intervention de migrations et d'échanges d'halogènes. Nous verrons comment il est possible d'intervenir sur le cours de la redistribution des halogènes pour synthétiser des cyclopenténones bromées au départ d'un chlorure d'acide (117).

Les différentes cyclopenténones ainsi obtenues sont originales et seules des bromo-5 ou -4 cyclopenténones non alkylées ou phénylées (43, 44, 118), des cyclopenténones perhalogénées (52) et des chlorocyclopenténones (35) ont été signalées. La littérature décrit également la synthèse de quelques benzylidène ou cycloalkylidène-4 cyclopentène-2 ones-1 (96, 97, 98, 99).

D'autre part, de récents travaux ont montré que l'hydrolyse des énamino-fulvènes fournissait une voie d'accès aux alkylidène-4 cyclopentène-2 ones fonctionnelles (100). Etant donné l'importance théorique des cyclisations ainsi mises en évidence, il nous a semblé intéressant d'effectuer une étude des différents facteurs susceptibles d'influencer le cours de la réaction. Par ailleurs on pouvait supposer que les cyclopenténones ainsi préparées possédaient une réactivité potentielle intéressante, et nous avons donc entrepris d'étudier quelques-unes de leurs propriétés chimiques.

21 - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

211 - Solvants - catalyseurs

Nous avons utilisé des solvants halogénés tels que $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 ou leurs homologues bromés. Nous les avons séchés sur CaCl_2 et soigneusement distillés.

Les catalyseurs sont des produits de pureté commerciale, que nous avons employés sans purification ultérieure.

212 - Acétyléniques

a - Acétylène

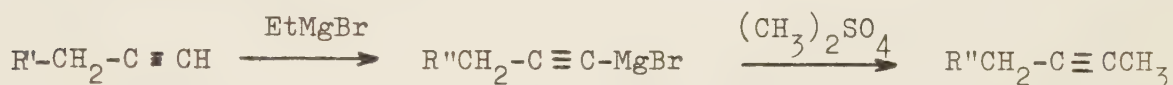
L'acétylène commercial est purifié par barbotage dans l'acide sulfurique.

b - Acétyléniques vrais

Ces alcynes sont commerciaux, c'est le cas par exemple de l'hexyne-1 ou du pentyne-1. Néanmoins, il peut être avantageux d'effectuer la synthèse de certains d'entre eux. Nous avons ainsi préparé le propyne et le butyne-1 par deshydrohalogénéation des dibromo-1,2 alcanes par la potasse glycolique. Cette méthode bien que réputée donner des mélanges (119, 120, 121) nous a permis d'obtenir des alcynes purs avec des rendements de 40-50 %. Le propyne ou le butyne-1 gazeux sont purifiés par barbotage dans l'acide sulfurique.

c - Alcynes disubstitués

Nous les avons en général obtenus par synthèse magnésienne au départ d'acétyléniques vrais (122)



ou par condensation des bromures d'alkyle sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide (123) ou dans le HMPT (124). Le butyne-2 est un produit commercial, mais nous l'avons préparé par double deshydrohalogénéation du dibromo-1,2 butane en présence de potasse glycolique.

213 - Acides α -éthyléniques

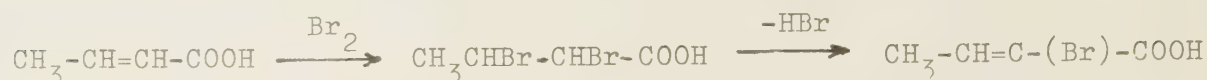
a - Acides alkylés $R-CH=C(R')-COOH$

La plupart d'entre eux sont commerciaux (acides acrylique, méthacrylique, crotonique, tiglique ou angélique). Nous préparons en général un mélange de ces deux derniers acides par carbonatation du magnésien du bromo-2 butène-2 dans le THF (méthode de NORMANT (125)). Les acides du type $R-CH=CH-COOH$ ($R = Et, Pr, iso-Pr, n-Bu$) sont synthétisés par la méthode de DOEBNER et KNOEVNAGEL (126, 127). L'acide $C_3H_7-CH=C(Et)-COOH$ provient de l'oxydation par le bichromate de potassium de l'aldéhyde correspondant, ce dernier étant commercial.

b - Acides α -ou β -halogénés

Leur synthèse s'effectue par bromation ou chloration des acides α -éthyléniques puis deshydrohalogénéation à froid par la potasse glycolique. Ainsi à partir de l'acide méthacrylique ou tiglique on

obtient les acides β -halogénés correspondants. Par contre avec l'acide crotonique, on obtient l'acide α -halogéné.



L'acide chloro-3, butène-2 oïque (Z et E) est préparé par action de PCl_5 sur l'acétylacétate d'éthyle (méthode de THERON (128)).



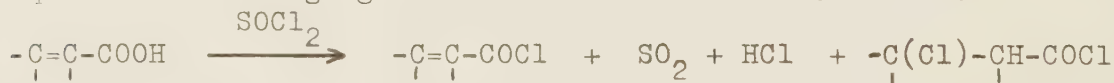
Par ailleurs, nous avons mis au point une méthode de synthèse de l'acide chloro-3 propénoïque (E) par coupure haloformique de la méthyl β -chlorovinylcétone (E)



214 - Chlorures d'acides

Le meilleur procédé de préparation des chlorures d'acides α -éthyléniques consiste à faire réagir le chlorure de thionyle sur les acides. Les rendements sont excellents (80 - 90 %) et les chlorures d'acides sont obtenus à un degré de pureté satisfaisant.

Il faut noter que cette réaction doit être menée à 60-70°C si l'on veut éviter l'addition de HCl . Ainsi à 0°C, il se forme des quantités non négligeables de chlorure d'acide saturé.



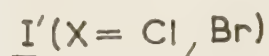
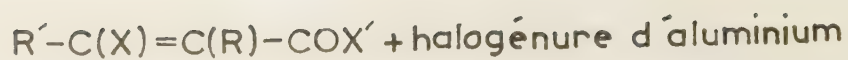
La plupart des chlorures d'acides α -éthyléniques α ou β -halogénés ne sont pas décrits dans la littérature.

Nous avons rassemblé leurs points d'ébullition et rendement de formation dans le tableau 3.

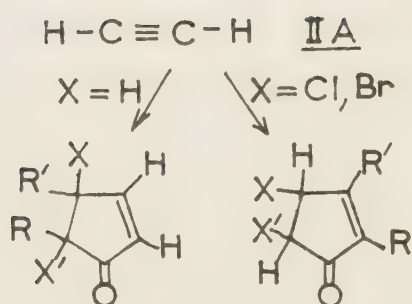
22 - RESULTATS

Des recherches effectuées au laboratoire ont montré (21,22,23) que les chlorures d'acides α -éthyléniques I réagissent dans de bonnes conditions avec l'acétylène II A pour conduire aux chloro-5 cyclopentène-2 ones-1 III A. Il se forme aussi de petites quantités de β -chlorovinylcétones éthyléniques VA aisément éliminables du mélange réactionnel. En généralisant cette réaction aux alcynes-1 IIB et aux alcynes disubstitués IIC nous pensions obtenir des mélanges de III B, V B et III C, V C respectivement. Ces produits se forment effectivement, mais nous avons constaté l'existence de deux autres types de composés, les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones-1 IV B et IV C et les β -chloroallylcétones éthyléniques VI B et VI C (24, 25, 25a). Nous avons remarqué que l'addition électrophile de l'ion carbénium sur les alcynes vrais s'effectue constamment sur le carbone acétylénique le moins encombré. Cette constatation avait déjà été faite par JULIA (139) lors de l'étude de l'acylation du propyne par le chlorure d'acétylène. La structure de la β -chlorovinylcétone formée avait alors été prouvée par la mise en évidence de pentanedione-2,4 dans les produits d'hydrolyse. A cet égard, il convient de noter une fois encore la fiabilité parfois médiocre des preuves structurales obtenues par voie chimique. Nous avons en effet mis en évidence au laboratoire (116) la formation de la β -chloroallylcétone $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}$ au cours de l'acylation des alcynes vrais par CH_3COCl . Cette nouvelle cétone éthylénique est susceptible de fournir la même β -dicétone que celle obtenue au départ de $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{R})\text{Cl}$.

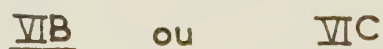
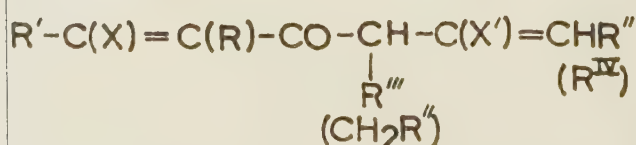
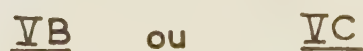
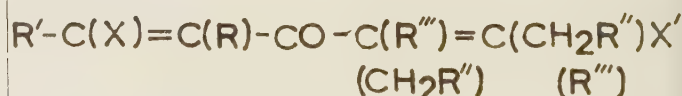
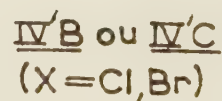
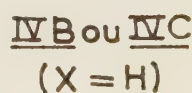
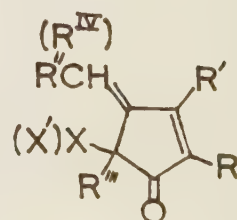
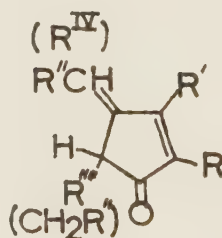
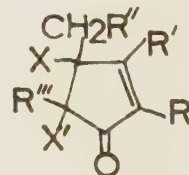
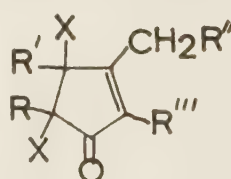
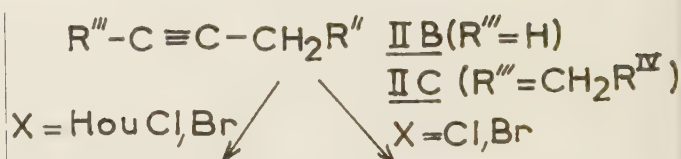
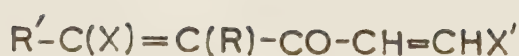
.../...



+

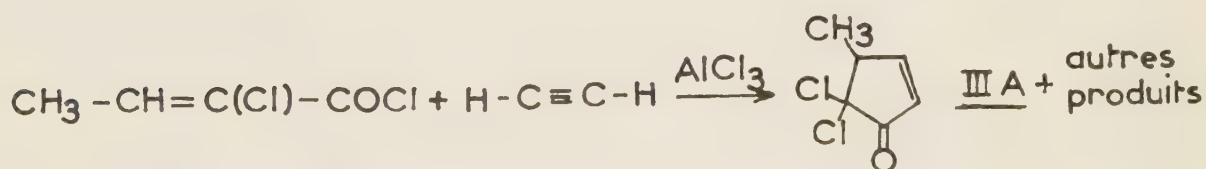


+



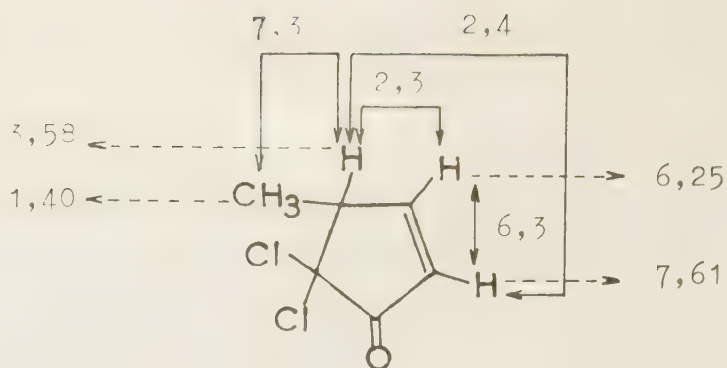
Par contre, la réaction avec les alcynes II C se complique de la possibilité d'une attaque de l'ion acylium sur l'un ou l'autre des atomes de carbone acétyléniques, et nous avons mis en évidence les isomères correspondants (R'' est permuté avec CH_2R'' dans les composés III C, IV C, V C et VI C. Si on tient compte de l'existence éventuelle des diastéréoisomères cis - trans dans les produits cycliques et linéaires, le mélange réactionnel peut être composé de 24 constituants. Cependant l'examen des spectres R.M.N. nous a permis d'identifier les différentes substances et leurs isomères géométriques. D'autre part, il faut souligner qu'en dépit de la complexité apparente des mélanges réactionnels, les réactions étudiées peuvent être appliquées à la synthèse de composés originaux dans de très bonnes conditions.

Les résultats obtenus au départ des chlorures α -éthyléniques α -halogénés ne sont pas radicalement différents des précédents. Cette réaction est peu intéressante du point de vue synthèse, car elle conduit souvent à des polymérisations d'une part et d'autre part les composés formés sont très instables. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence la formation d'une cyclopentènone gem.dihalogénée III A au cours de l'acylation de II A par le chlorure de l'acide chloro- 2 butène-2 oïque, mais il n'a pas été possible d'isoler ce composé des autres constituants du mélange. Cette réaction s'écrit de la manière suivante :

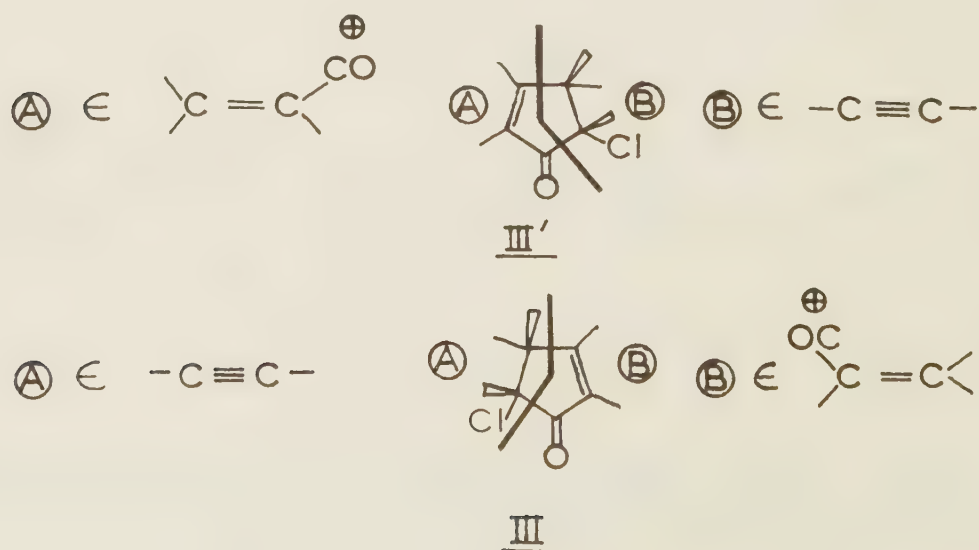


La cyclopentènone gem-dichlorée formée est caractérisée par ses paramètres R.M.N.

.../...



Par ailleurs, l'acylation des alcynes II B, II C par ce chlorure d'acide n'est pas plus fructueuse et nous n'avons obtenu que des produits visqueux non identifiâbles. Par contre l'acylation des alcynes par les chlorures α -éthyléniques β -halogénés I' ouvre de nouvelles perspectives de synthèse. Dans ce cas nous nous attendions à la formation de composés du type III, IV, V et VI mais les produits obtenus nous ont permis de mettre en évidence la migration de l'halogène X ainsi que son échange avec les autres halogènes présents dans le milieu réactionnel (Solvant - catalyseur). Cette migration est en effet responsable de la formation de III' et IV'. Il faut noter que cette réaction permet la synthèse de cyclopenténones III' dont le fragment insaturé provient du chlorure d'acide contrairement aux composés III (dont le fragment insaturé provient de l'alcyne) (cf. figure).



Au cours de cette réaction si l'on utilise un alcyne dissymétrique, 32 composés peuvent théoriquement se former en comptant les éventuels diastéréoisomères. A cela il faut ajouter les diverses possibilités de permutation des halogènes (lorsque $X = Br$ et $X' = Cl$ par exemple), ce qui porte à 104 le nombre des composés possibles. Malgré cette complexité apparente nous verrons comment il est possible de synthétiser III'A ou IV'B d'une manière quasi-univoque avec de bons rendements. En effet les propositions relatives des différents composés dépendent étroitement des conditions expérimentales, de la nature des substituants du chlorure d'acide et des alcynes II A, II B et II C et il est possible d'orienter l'acylation dans un sens déterminé. Pour discuter plus aisément de ces réactions, nous avons classé les diverses cyclopenténones par catégories dans les tableaux 1 et 2. Nous avons rassemblé les pourcentages relatifs des différents composés obtenus lors de l'acylation des alcynes par les halogénures I dans les tableaux 4, 5 et par les halogénures I' dans le tableau 6. Les constantes physiques et les microanalyses élémentaires des composés IV B, IV'B et de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones sont indiquées respectivement dans les tableaux 7 et 17. Les mêmes résultats concernant les cyclopenténones dihalogénées III'A, III'B, III C et III'C sont consignés dans les tableaux 9 et 18. La sélectivité de ces réactions est assez satisfaisante et le rôle des différents facteurs susceptibles d'orienter la réaction ressort clairement de l'examen des résultats. Il est ainsi possible d'optimiser le taux de cyclisation et d'améliorer les rendements en produits bromés au détriment des composés chlorés par exemple en jouant sur la redistribution des halogènes du système halogénure d'acide, catalyseur, solvant.

23 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES COMPOSES OBTENUS

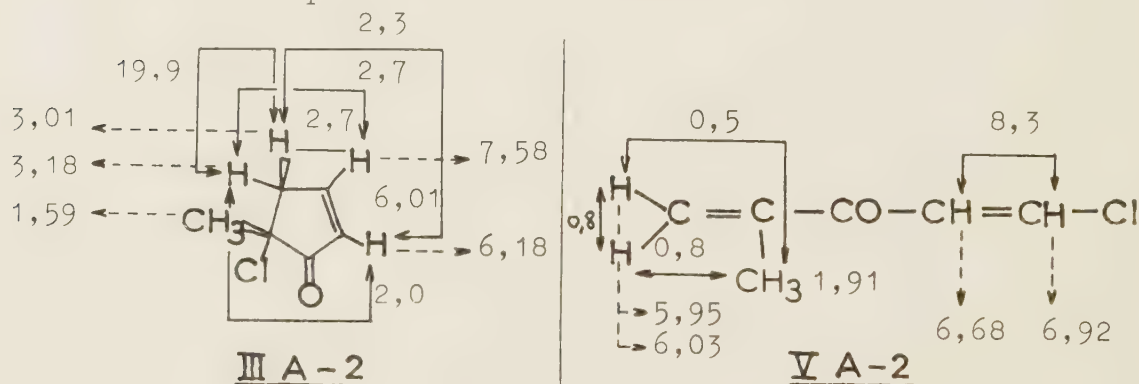
L'étude conformationnelle détaillée et la mise en évidence de corrélations physico-chimiques et structurales dans la série des cyclopenténones font l'objet d'un autre travail (129). Nous indiquons néanmoins les paramètres spectrographiques et chromatographiques qui nous ont permis d'identifier les structures synthétisées en insistant sur les grandeurs qui permettent la distinction entre III, III', IV, V et VI. Les valeurs des paramètres spectrographiques et les indices de rétention chromatographiques des composés préparés sont rassemblés

.../...

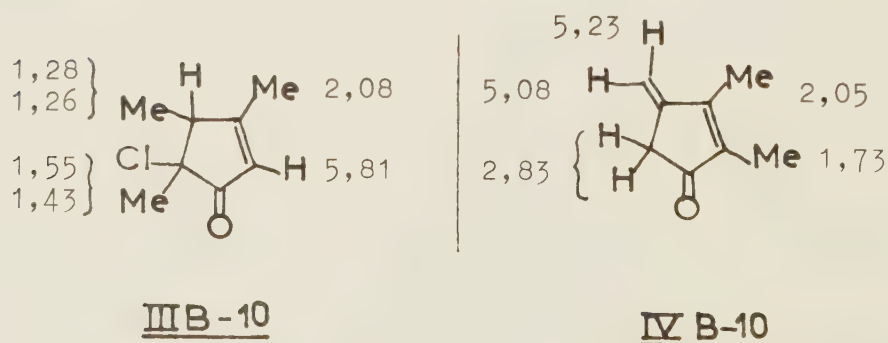
dans les tableaux 24 à 27 (R.M.N.), 38, 39 (I.R.), 43 (U.V.) et 8, 10 (C.P.V.). Nous avons inclus dans ces tableaux les dihalogéno-4,5 cyclopenténones III A- α , III B- α , III C- α préparées par une autre méthode (cf. chapitre 3, §. 33) car elles ont une structure analogue à celles obtenues lors de l'acylation des alcynes par les chlorures d'acides α -éthyléniques β -halogénés.

231 - Résonance Magnétique Nucléaire

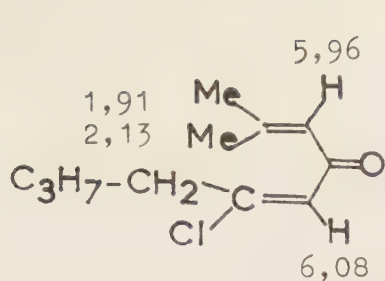
Cette technique nous a permis de déterminer rapidement et sans ambiguïté la nature des produits obtenus. La distinction entre les chloro-5 cyclopenténones III A et les β -chlorovinylcétones éthyléniques V A est immédiate. Ainsi le mélange résultant de l'action de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$ sur l'acétylène contient 98 % III A et 2 % V A caractérisés par :



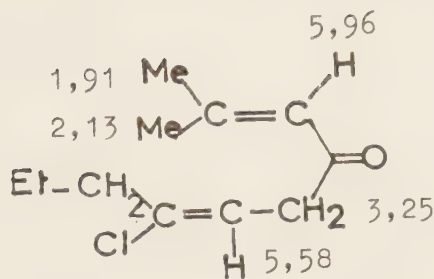
De même, l'acylation du propyne par le chlorure de tiglliloyle ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$) conduit à un mélange composé de 33 % III B-10 (2 diastéréoisomères) et IV B-10 (50 %) aisément identifiables



En série linéaire, les β -chloroallylcétones VI possèdent des paramètres R.M.N. qui les distinguent aisément des β -chlorovinylcétones V.

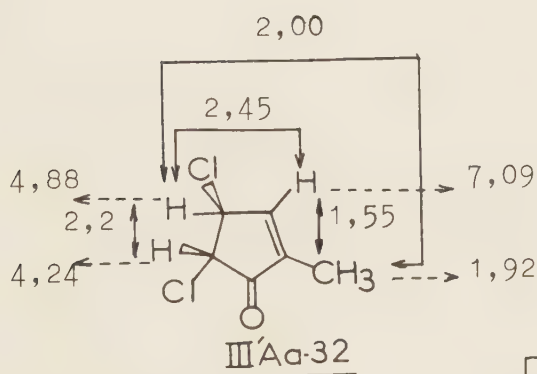


V B-25

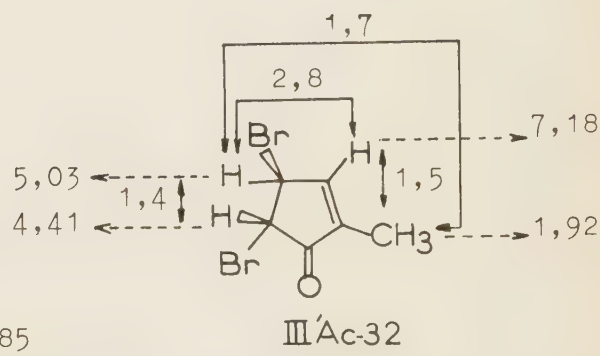


VI B-25

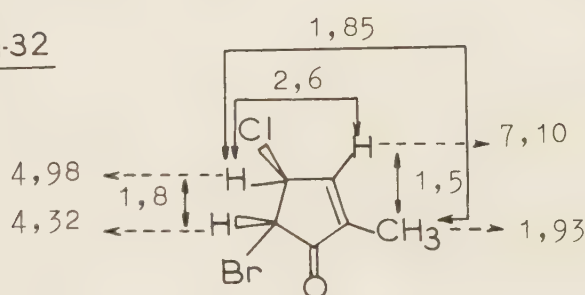
Les cyclopentènones III' sont issues de l'acylation des acétyléniques par les halogénures d'acides α -éthyléniques β .halogénés I' ($RC(X) = C(R') - COX'$). Ainsi lorsque l'on oppose le chlorure de l'acide bromo-3 méthyl-2 propène-2 oïque à l'acétylène, on observe la formation de trois cyclopentènones III'A-32 (III'A-a, III'A-b, III'A-c)



III'Aa-32

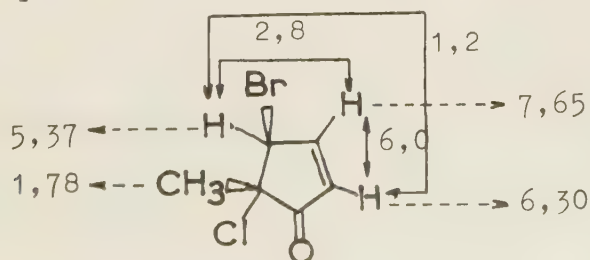


III'Ac-32



III'Ab-32

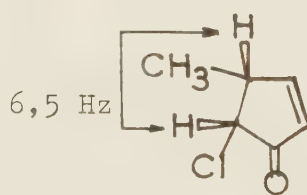
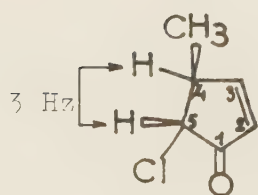
L'ensemble de ces trois cyclopentènones présente un spectre nettement différent de celui de la cyclopentènone III A- α attendue (préparée par une autre méthode, cf. Chapitre 3 §. 33).



III A- α

Par contre l'examen des spectres R.M.N. ne permet pas la discrimination directe de chacun de ces trois composés III'A ; leurs paramètres δ et J sont en effet très voisins. Cependant il est possible de séparer ces trois cétones dihalogénées sur colonne à bande tournante. Ainsi les dérivés dichlorés et dibromés III'Aa et c ont pu être identifiés par comparaison avec les spectres R.M.N. des mêmes produits obtenus de manière univoque. Les positions relatives des halogènes sur le cycle de la cétone III'A-b ne peuvent pas être précisées sur cette seule base et nous avons utilisé des arguments d'ordre chimique (cf. Chapitre 3 § 32) et la spectrographie de masse.

La résonance magnétique nucléaire du proton fournit également de précieux renseignements sur la configuration présentée par nos cyclopenténones. Ainsi nous pouvons conclure à une structure trans pour les dérivés III'A compte tenu de la valeur du couplage $^3J_{45} = 1,4$ à $2,2$ Hz. De même l'acylation de l'acétylène par le chlorure de l'acide crotonique donne naissance à un mélange des cétones cis et trans III A-3 aisément discernables par le couplage $^3J_{45} = 3$ Hz (isomère trans) et $^3J_{45} = 6,5$ Hz (isomère cis).

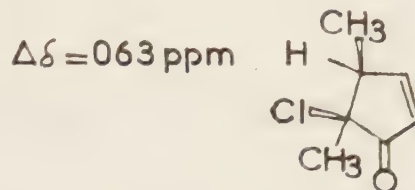
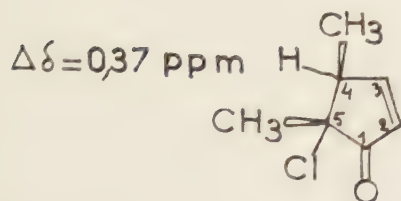


III A-3 (trans et cis)

La conformation de ces cycles est relativement proche de la planéité (130) et les dépendances angulaires du couplage 3J sont univoques.

Par ailleurs, la mesure des déplacements chimiques induits dans un solvant aromatique est elle-même susceptible de donner des informations lorsque le couplage $^3J_{45}$ n'existe pas. C'est le cas par exemple pour la diméthyl-4,5 chloro-5 cyclopentène-2 one III A-4

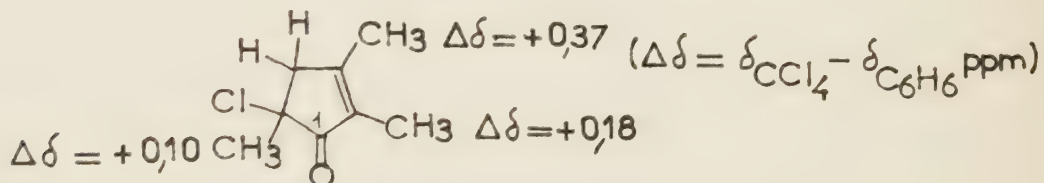
qui est formée dans une proportion de 60 % d'isomère trans et 40 % d'isomère cis au cours de l'acylation de l'acétylène par le chlorure de tiglliloyle.



III A-4
(trans et cis)

$$[\Delta\delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} \text{ ppm}]$$

L'examen des composés de structure connue permet d'établir qu'un proton 4 situé en trans par rapport au chlore subit un effet diamagnétique plus marqué (sous l'effet de C_6H_6) qu'un proton 4 situé en cis par rapport au chlore (130). L'effet de solvant aromatique trouve également une application dans l'attribution des déplacements chimiques des trois méthyles de la triméthyl-2,3,5, chloro-5 cyclopentène-2 one par exemple (obtenue lors de l'acylation du butyne-2 par le chlorure de méthacryloyle).

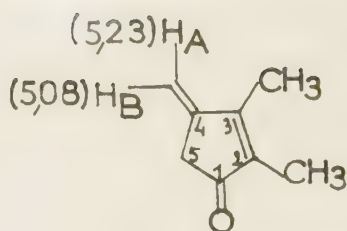


III C.26

En effet, les protons situés en arrière du plan passant par le carbone C_1 et perpendiculaire au carbonyle subissent un effet diamagnétique ($\Delta\delta > 0$), alors que l'effet de benzène est nettement inférieur pour les protons situés au voisinage de ce plan (131).

Par ailleurs, la géométrie des alkyldènecyclopenténones IV B ou IV'B a été déterminée par effet OVERHAUSER (132). Ainsi, l'addition électrophile du chlorure de tiglliloyle sur le propyne conduit entre autres composés à l'alkyldènecyclopenténone IV B-10

... / ...



IV B -10

Lorsque l'on irradie le méthyl en position 3, l'intensité du proton éthylénique situé vers les champs faibles (5,23 ppm) augmente de 11 %, alors que l'intensité du proton situé à 5,08 ppm ne varie pas. Le proton situé à 5,23 ppm est donc H_A . Par comparaison nous avons pu attribuer les déplacements chimiques des protons H_A ou H_B des isomères Z et E dans la série de composés IV B, IV'B.

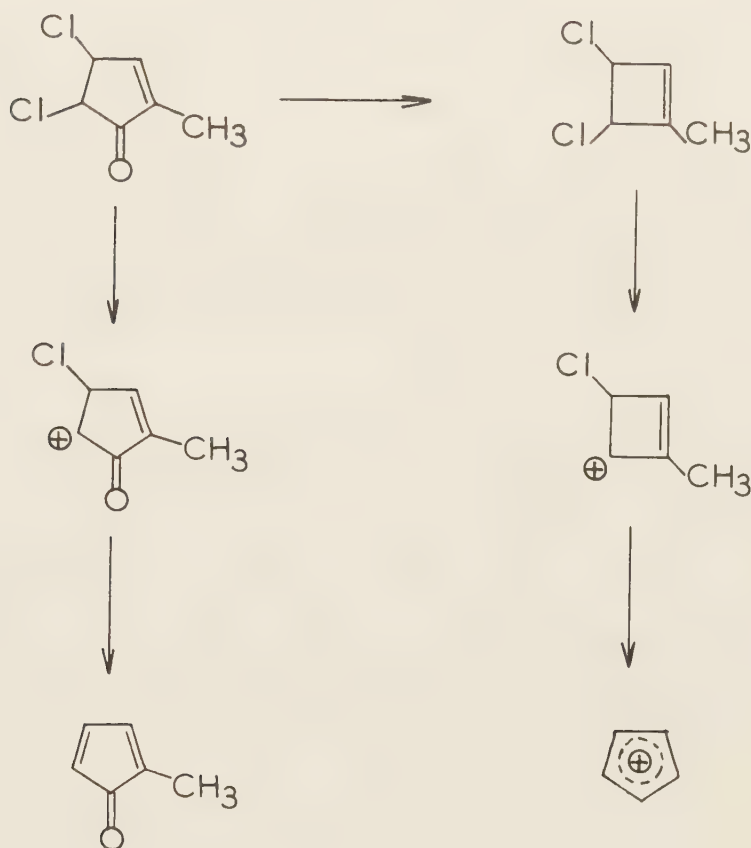
232 - Spectrographie de masse

Nous avons utilisé la spectrographie de masse pour déterminer la nature et éventuellement la position des halogènes sur les dihalogéno-4,5 cyclopenténones. Ainsi les spectres des composés dihalogénés III'A-32 présentent les mêmes types de fragmentation :

III'Aa-32 : M/e (pic moléculaire) 163, 9796 ($C_6H_6O^{35}Cl_2$) ; multiplet isotopique M/e 164, 166, 168 caractérisant la présence des deux chlores ; perte de Cl, m/e = 129 et 131 (ion pair) ; perte de CO, m/e = 136, 138, 140 (ion impair). Le dichloro-3,4 méthyl-1 cyclobutène perd Cl : m/e = 101 et 103 et ce fragment se stabilise en cation cyclopentadiényle : m/e = 65. On observe également des pics d'intensité plus faible (m/e = 94 C_6H_6O impairs, m/e = 39 $C_3H_3^+$ pair, m/e = 36, 38 HCl).

III'Ac-32 : M/e (pic moléculaire) = 253, 8769 ($C_6H_6O^{79}Br_2$) multiplet isotopique, M/e = 252, 254, 256. On observe l'apparition des mêmes types de fragments que pour III'Aa-32 contenant du brome au lieu du chlore : m/e = 173 - 175, m/e = 224 - 226 - 228 ; m/e = 145 - 147 ; m/e = 65; m/e = 94; m/e = 39.

III'Ab-32 : Le spectre de masse de ce composé est en fait une superposition des spectres de III'Aa-32 et III'Ac-32. On retrouve les mêmes fragments chlorés et bromés, mais il n'a pas été possible de préciser la position des halogènes en α et β du carbonyle.



233 - Absorption dans l'infra-rouge

Les fréquences d'absorption des principaux vibrateurs des cyclopenténones III, III' et IV B, IV'B sont rassemblées respectivement dans les tableaux 38 et 39.

. Fréquences $\nu_{C=O}$

Ces fréquences sont comprises entre 1695 et 1700 cm^{-1} pour les composés IV B. Elles correspondent à celles que l'on peut attendre pour les cyclopenténones (133a, 134a, 135). En ce qui concerne les halogéno-5 cyclopenténones III et IV'B, la fréquence $C=O$ se situe

aux alentours de $1710 - 1715 \text{ cm}^{-1}$. Ce déplacement vers les hautes fréquences est probablement dû à la présence de l'halogène en α du carbonyle. Cet effet est encore plus marqué avec les dihalogéno-4,5 cyclopenténones et la fréquence d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ atteint $1725 - 1730 \text{ cm}^{-1}$.

Par ailleurs, l'aspect de cette bande d'absorption est caractéristique car elle se décompose en un doublet ou le plus souvent en un pic très intense doté d'un épaulement mal résolu. Ce comportement a déjà été observé dans les cyclopentanones (136) et dans les cyclopenténones (137) ; il est attribué à un couplage entre $\nu_{\text{C=O}}$ et une combinaison ou un harmonique de plus faible fréquence.

. Fréquences $\nu_{\text{C=C}}$

Les fréquences $\nu_{\text{C=C}}$ observées pour les cyclopenténones dépendent de la substitution. Ainsi en comparant les fréquences $\nu_{\text{C=C}}$ des composés III A (pas de substituants) à celles des composés III C (2-3 dialkylés) et III'A (alkylés en position 2) (cf. tableau 39) on s'aperçoit que le déplacement vers les hautes fréquences est d'autant plus important que la double liaison est substituée. Par contre, les alkylidène-4 cyclopentène-2 ones IV B et IV'B présentent une fréquence $\nu_{\text{C=C}}$ endocyclique peu affectée par la substitution (cf. tableau 39). Pour ces composés IV B et IV'B, il existe aussi une bande d'absorption $\nu_{\text{C=C}}$ exocyclique. La littérature indique que les fréquences de tels vibrateurs varient avec l'angle de la liaison $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{C}$. Ainsi pour un cycle à 5 atomes de carbone la fréquence correspondant à la vibration $\nu_{\text{C=CH}_2(\text{exo})}$ est égale à 1657 cm^{-1} . Cette valeur est comparable aux $\nu_{\text{C=C exo}}$ de nos alkylidènegcyclopenténones ($1655 \text{ à } 1665 \text{ cm}^{-1}$).

234 - Absorption dans l'ultra-violet

Les longueurs d'onde du maximum d'absorption (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) et les coefficients d'extinction correspondants des composés IV B sont rassemblés dans le tableau 43. On constate pour ces composés une légère variation de λ_{max} en fonction des substituants ($286 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 288,5 \text{ nm}$), par contre ϵ_{max} varie davantage

avec la substitution ($1,07.10^4 \leq \epsilon_{\max} \leq 1,30.10^4$). On peut faire de semblables remarques en ce qui concerne les composés III. Ainsi le coefficient $\epsilon_{\max}$ des cyclopenténones III A (pas de substituant sur la double liaison) est nettement inférieur à celui des cyclopenténones III C (2,3 disubstituées).

$$7.000 \leq \epsilon_{\max} (\text{III A}) \leq 10.000$$

$$11.400 \leq \epsilon_{\max} (\text{III C}) \leq 13.700$$

Cette remarque est en accord avec les observations publiées dans la littérature sur le comportement des cyclopenténones en U.V. Par ailleurs, nous observons une variation non négligeable du $\lambda_{\max}$ lorsque l'on passe de III A à III C

$$218 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} (\text{III A}) \leq 223 \text{ nm}$$

$$234 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} (\text{III C}) \leq 237 \text{ nm}$$

235 - Chromatographie en phase vapeur

Les indices de rétention chromatographique permettent dans certains cas d'obtenir des renseignements sur la structure des molécules. Ces indices sont calculés par la formule de KOVATS (138) :

$$I = 100 n \frac{\log t_x - \log t_z}{\log t_{z+n} - \log t_z} + 100 z$$

z et $z + n$ sont les nombres d'atomes de carbone des deux alcanes encadrant le composé x à étudier ; t représente le temps de rétention de chacune des trois substances.

Les valeurs de ces indices pour les substances III, III' et IV B, IV'B sur colonne polaire et apolaire sont rassemblées respectivement dans les tableaux 8 et 10. Les variations d'indice d'un composé à l'autre sont souvent inégales et il est difficile de tirer une règle générale. Cependant, on note une augmentation des indices d'une centaine d'unités par atome de carbone supplémentaire sur les composés III A et IV B. Par ailleurs, on mesure pour toutes ces cyclopenténones et particulièrement pour les

- 48 -

dihalogéno-4,5 cyclopenténones, un ΔI_{exp} ($\Delta I_{\text{exp}} = I_P - I_A$) très élevé, caractéristique d'une très forte polarité moléculaire.

La présence de trois zones d'action pour les composés III ($C = O$, $C = C$, halogène) et IV B (CO , $C=C_{\text{endo}}$, $C=C_{\text{exo}}$) par exemple permet le calcul d'une valeur théorique du ΔI selon la systématique de KOVATS. Ainsi pour la chloro-5 cyclopenténone III A-1, on trouve un ΔI théorique de 363 ($\Delta I_{\text{expérimental}} = 391$). On calcule de même le $\Delta I_{\text{théo.}} = 359,8$ pour l'alkylidène-4 cyclopentène-2 one IV B-8 ($\Delta I_{\text{exp.}} = 372$). Dans ces deux cas on note un accord acceptable entre valeur expérimentale et théorique, cependant l'écart se creuse dès que l'on introduit de nouveaux substituants sur le cycle.

24 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

241 - Influence de la structure des réactifs

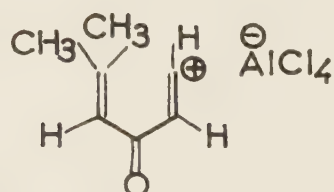
a - Chlorures d'acides

L'examen des tableaux 4, 5, 6 est à cet égard très instructif. On constate par exemple que la présence d'un méthyle ou d'un alkyle R en α du carbonyle sur I et I' favorise très nettement la cyclisation. Ainsi la proportion de III A dans les réactions 2, 4, 7 (tableau 4) est supérieure à celle enregistrée pour les réactions 1, 3, 5 (tableau 4). De même, le pourcentage des produits cycliques III B et IV B (obtenus par acylation de II B par I) décroît notablement lorsque R = (cf. tableau 5 - réactions 9, 11, 14, 18, 22). Cet effet est encore plus marqué si la réaction est effectuée en présence des halogénures d'acides I' ($R'-C(X) = C(R)-COX'$). La cyclisation est totale si R = CH_3 (cf. tableau 6 - réactions 31, 32, 33, 36, 37, 38) et totalement absente si R = H (cf. tableau 6 - réactions 34, 35, 39). Il faut noter par ailleurs que le pourcentage obtenu en IV B croît sensiblement lorsque R' est lui aussi un alkyle. Les résultats ci-dessous issus du tableau 5 illustrent bien ce fait.

.../...

R	R'	% <u>IV B</u>	
		avec $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$
CH_3	H	4	73
CH_3	CH_3	50	100
C_2H_5	nC_3H_7	48	90

La cyclisation n'a pas lieu au départ des chlorures d'acides I disubstitués en β du carbonyle par deux groupes alkyles (X et R' $\neq$ H). Ainsi lorsqu'on oppose le chlorure de l'acide sénéciotique à II A ou II B, il se forme uniquement les composés V ou VI (cf. tableaux 4 et 5 - réactions 6 et 25). Un tel comportement doit probablement trouver son explication dans l'empêchement stérique apporté par les deux méthyles.



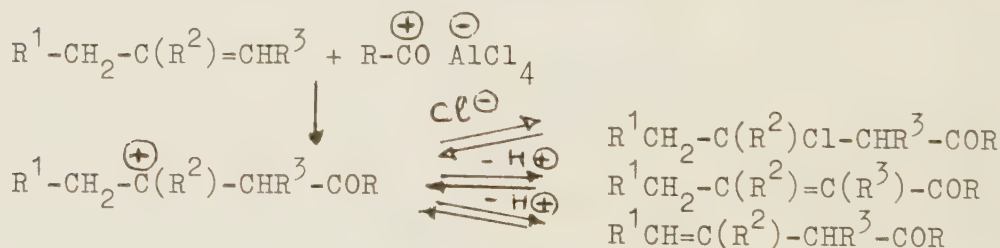
Par contre, la cyclisation est rendue possible au départ des halogénures d'acides I' (R'C(X) = C(R)-COX') disubstitués en β et dont l'un des substituant est un halogène. La migration de l'atome d'halogène en β du carbonyle explique ce résultat. L'utilisation de chlorures d'acides α -éthyléniques particuliers tels que les chlorures de benzoyle ou de furoyle (24 b et 25a) ne nous a permis de mettre en évidence la formation d'indanones avec les acétyléniques II A et II B. MARTENS et HOONAERT (19) ont récemment montré que la cyclisation était possible au départ de l'hexyne-3.

L'indanone formé est un produit secondaire, mais il est possible d'améliorer le rendement par action de AlCl_3 sur la β -chlorovinylcétone majoritaire dans une seconde étape. Dans notre cas la cyclisation qui exige une "désaromatisation" du cycle avec formation d'une structure cyclohexadiénique est probablement difficile dans les conditions que nous utilisons.

b - Alcynes

La nature de l'alcyne joue un rôle prépondérant dans l'orientation de ces réactions. La formation de composés IV et VI est évidemment impossible avec l'acétylène II A. Nous venons de constater que la cyclisation est surtout fonction des substituants du chlorure d'acide. Par contre la nature de l'alcyne est susceptible d'orienter la réaction dans le sens de la formation de III ou de IV (cf. tableaux 4, 5, 6). Ainsi l'acylation des acétyléniques vrais II B par I et I' produit essentiellement les alkylidène-4 cyclopenténones IV B et IV' alors que la réaction menée en présence d'alcyne disubstitué II C conduit surtout aux cyclopenténones III C. La prototropie responsable de la formation de IV et VI se produit donc dans de meilleures conditions avec les alcynes II B qu'avec II C.

Un tel comportement est à rapprocher de celui observé par différents auteurs lors de l'acylation des alcènes par les chlorures d'acides en présence de chlorure d'aluminium (140). Cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :

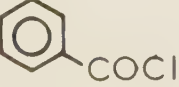
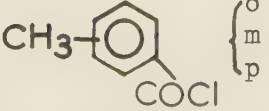
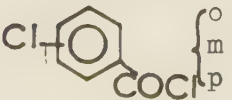


Il est curieux de constater que l'acylation des alcènes-1 conduit à un mélange prépondérant en cétone éthylénique non conjuguée. Il en est ainsi de l'addition électrophile du chlorure d'acétyle sur le méthyl-3 butène-1. L'oxyde de mésityle formé est séparable de l'allylcétone correspondante.

Ces deux cétones prises séparément peuvent être converties à nouveau en leur mélange équilibré par action des acides forts.

Le substituant R" des alcynes II B joue également un rôle important. L'examen du tableau 5 indique que la prototropie est d'autant plus favorisée que R" est important. Ainsi l'acylation du propyne conduit essentiellement à III B ou V B (tableau 5 - réactions 8 à 12). Par contre les composés IV B et VI B sont majoritaires lors de l'acylation du pentyne-1 ou de l'hexyne-1 (tableau 5 - réactions 17 à 25).

Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence l'existence de la prototropie avec les chlorures d'acides aromatiques et aliphatiques en présence d'acétyléniques II B. Il faut noter cependant que la structure du chlorure d'acide exerce une influence non négligeable sur le cours même de cette prototropie comme en témoignent les résultats ci-dessous obtenus lors de l'acylation de l'hexyne-1.

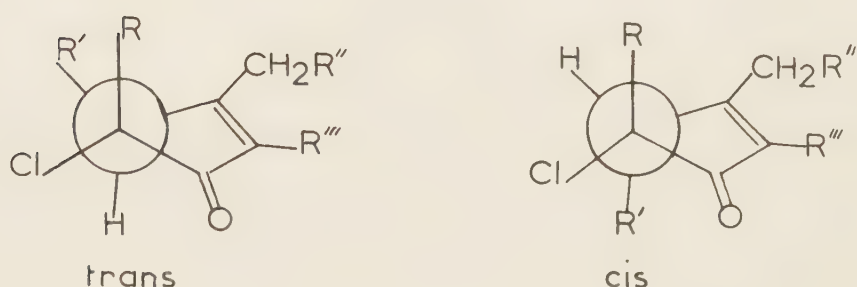
N° réaction	Chlorure d'acide	Pourcentages relatifs						Taux de prototropie %
		<u>III B</u>	<u>III'B</u>	<u>V B</u>	<u>IV B</u>	<u>IV'B</u>	<u>VI B</u>	
21	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COCl}$	13	-	7	80	-	0	80
22	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$	0	-	52	17	-	31	48
23	$\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COCl}$	0	-	0	100	-	0	100
24	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COCl}$	12	-	22	66	-	0	66
36	$\text{Cl}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COCl}$	0	0	0	-	100	0	100
39	$\text{ClC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COCl}$	0	0	74	-	0	24	24
42		-	-	63	-	-	37	37
43		-	-	91	-	-	9	9
44		-	-	65	-	-	35	35
45		-	-	40	-	-	60	60
46		-	-	57	-	-	43	43
47		-	-	70	-	-	30	30
48		-	-	80	-	-	20	20

c - Stéréochimie des réactifs et des composés
.....
obtenus
.....

La structure des chlorures d'acides éthyléniques utilisée est en général (E). Cependant nous avons voulu vérifier si la structure géométrique du chlorure d'acide exerce une influence sur le cours de la réaction et notamment sur sa stéréochimie. Dans cet ordre d'idée nous avons opposé le chlorure de l'acide isocrotonique (Z) au chlorure d'aluminium. La réaction a été effectuée dans un tube R.M.N. et suivie en fonction du temps par cette technique. Nous avons ainsi constaté que le complexe Z formé s'isomérisait progressivement en (E). Il était donc difficile dans ces conditions de mettre en relation la géométrie du chlorure d'acide avec la réactivité.

Les chlorures β -halogénés I au contraire, ne semblent pas subir d'isomérisation en milieu acide de LEWIS. Nous avons ainsi opposé un mélange en proportions connues (Z-E) du chlorure d'acide $\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COCl}$ au chlorure d'aluminium. Le spectre R.M.N. du complexe obtenu n'indique pas de variation géométrique après deux jours. Malheureusement ce chlorure d'acide (Z et E) ne provoque pas de cyclisation et tous les autres chlorures β -halogénés utilisés existent uniquement sous la configuration (Z). Il est difficile d'apporter une réponse à cette question dans l'état actuel de nos connaissances. Il faut noter par ailleurs que l'addition électrophile s'effectue en général avec production de cétones linéaires V et VI de structure (E, I) ou éventuellement (Z, E) si on utilise $\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COCl}$ (Z). Lorsque l'on opère à basse température (-10°C) il est possible de mettre en évidence les produits linéaires V, VI résultant d'une cis-addition. Cette constatation est en accord avec l'ensemble des connaissances stéréochimiques que l'on a de ces réactions (140 b). Bien que la structure spatiale des cyclopenténones III, III', IV, IV' obtenues ne dépende pas nécessairement d'un contrôle cinétique leur stéréochimie peut s'expliquer sur la base de contraintes stériques. Ainsi les composés III A et III C existent préférentiellement sous la

configuration trans qui est sans doute thermodynamiquement la plus stable car la gêne stérique est pratiquement négligeable par rapport à celle de l'isomère cis.



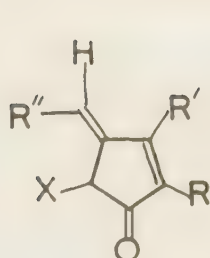
Cette hypothèse est corroborée par la diminution du pourcentage d'isomère cis lorsque R' devient plus encombrant (ci-dessous III A 3 et 4). Cet effet tend à s'atténuer lorsque $R=R'=CH_3$ et le pourcentage de chacun des deux diastéréoisomères (60 %, 40 %) renforce notre hypothèse.

	Réaction	R	R'	R''	R'''	%trans	%cis
<u>IIIA</u>	{ 3	H	Me	-	-	75	25
	{ 5	H	Et	-	-	85	15
	{ 4	Me	Me	-	-	60	40
<u>IIIB</u>	10	Me	Me	H	H	55	45
<u>IIIC</u>	{ 27	H	Me	H	Me	75	25
	{ 28	Me	Me	H	Me	60	40

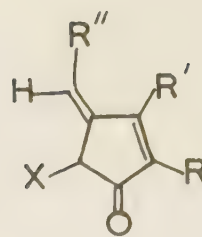
Les dihalogéno-4,5 cyclopenténones adoptent exclusivement la configuration trans. Dans ce cas l'encombrement stérique vraisemblablement associé à la répulsion dipolaire halogène-halogène explique l'absence de l'isomère cis.

Les alkyldène-4 cyclopentène-2 ones IV et IV' sont aussi susceptibles d'exister sous deux configurations (Z) et (E).

.../...



Z(exo)



E(exo)

L'isomère (E) est en général le moins abondant et ne se forme pas lorsque $R' = \text{alkyle}$ (voir ci-dessous IV B 15, 19, 23). L'abondance de l'isomère (Z) peut s'expliquer de la même façon que précédemment. On note d'autre part que la proportion d'isomère (E) augmente lorsque $X = \text{Cl}$ ou Br . Cette remarque confirme l'existence et l'influence des contraintes stériques responsables de la stabilité d'un isomère plutôt que de l'autre.

Réaction	R	R'	R''	X	% Z(exo)	% E(exo)	
<u>IV B</u>	13	Me	H	Me	H	77	23
	17	Me	H	Et	H	78	22
	21	Me	H	n Pr	H	75	25
	15	Me	Me	Me	H	100	0
	19	Me	Me	Et	H	100	0
	23	Me	Me	n Pr	H	100	0
<u>IV' Ba</u>	37	Me	H	n Pr	Cl	64	36
<u>IV' Bb</u>		Me	H	n Pr	Br	65	35

En tout état de cause les pourcentages indiqués reflètent la distribution thermodynamique des diastéréoisomères. Le contrôle cinétique actuellement en cours d'étude sera peut-être capable de fournir une interprétation stéréochimique de la réactivité.

242 - Influence de la température

Lorsque la formation de produits cycliques est défavorisée par la structure des réactifs, une augmentation de température accroît la proportion de cyclopenténones (cf. résultats ci-dessous, réactions 1, 3, 14 ; $R = \text{H}$). Cet effet est moins marqué lorsque $R = \text{alkyle}$ et $R' = \text{H}$ ou alkyle .

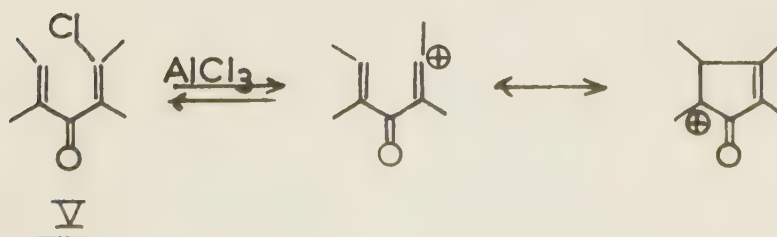
.../...

(cf. résultats ci-dessous - réactions 2, 4, 13, 15) et pratiquement inexistant avec les halogénures α -éthyléniques β -halogénés I'. Par ailleurs, l'augmentation de la température affecte davantage l'acylation de II A que celles de II B et II C.

N° réaction	Acétylénique	Chlorure d'acide	fractions molaires							
			<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
			<u>III'</u>	<u>IV'</u>			<u>III'</u>	<u>IV'</u>		
			$\theta = 0^\circ\text{C}$				$\theta = 40^\circ\text{C}$			
1	H-C $\equiv$ C-H	CH ₂ =CH-COCl	0	-	100	-	80	-	20	-
3		CH ₃ -CH=CH-COCl	12	-	88	-	90	-	10	-
2		CH ₂ =C(CH ₃)-COCl	93	-	7	-	100	-	0	-
4		CH ₃ -CH=C(CH ₃)COCl	92	-	8	-	100	-	0	-
31		Cl-CH=C(CH ₃)COCl	100	-	0	-	100	-	0	-
35		Cl-C(CH ₃)=CH-COCl	0	-	100	-	0	-	100	-
			$\theta = 0^\circ\text{C}$				$\theta = 20^\circ\text{C}$			
14	Et-C $\equiv$ C-H	CH ₃ -CH=CH-COCl	0	25	53	22	0	30	55	15
13		CH ₂ =C(CH ₃)COCl	10	71	16	3	12	73	15	0
15		CH ₃ -CH=C(CH ₃)COCl	0	96	0	4	0	100	0	0
36	C ₄ H ₉ -C $\equiv$ C-H	ClCH=C(CH ₃)COCl	0	100	0	0	0	100	0	0

Influence de la température sur le cours de la réaction.

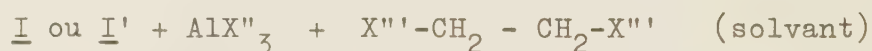
La formation de produits cycliques peut être ainsi optimisée par un apport extérieur de chaleur. Il n'est pas improbable que cette constatation soit à mettre en relation avec l'isomérisation des β -chlorovinylcétones V en présence de catalyseurs. L'accroissement de température permettrait de déplacer l'équilibre dans le sens de l'isomérisation de V suivie de l'addition électrophile intramoléculaire



243 - Influence du solvant et du catalyseur

Les résultats de l'étude effectuée systématiquement en fonction du solvant et catalyseur sont conformes à ceux qui ont été signalés pour l'acylation des alcynes par le chlorure d'acétylène et les chlorures de benzoyle (2, 4, 10). Il est ainsi recommandé d'utiliser des solvants halogénés tels que les dérivés polyhalogénés du méthane ou de l'éthane. Les meilleurs rendements sont en général obtenus en opérant en présence de dichloro-1,2 éthane, de chloroforme, de chlorure de méthylène ou de leurs analogues bromés. La catalyse de ces réactions ne s'effectue dans de bonnes conditions qu'en présence des halogénures d'aluminium. L'utilisation d'autres halogénures métalliques (SnCl_4 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SbCl_5) ou de l'acide polyphosphorique s'est montrée inefficace (22, 23).

L'influence de la nature de l'halogène du solvant et du catalyseur sur le cours de la réaction est très importante. Nous avons en effet mis en évidence des échanges d'halogènes dans le système :



De tels échanges d'halogènes ont déjà été signalés dans la littérature. Ainsi l'alkylation des alcènes ou des alcynes en présence d'halogénures d'aluminium conduit à un mélange de produits diversement halogénés (140-c).

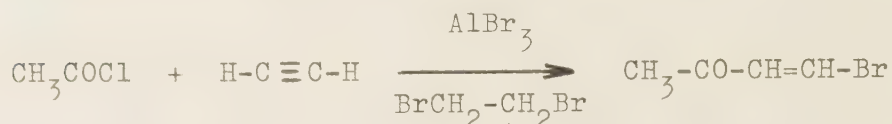
Nous avons entrepris l'étude de la répartition des halogènes lors de l'acylation des alcynes pour préciser cette question, encore peu développée, et pour tenter d'améliorer la synthèse de cétones bromées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

	Réac- tion	R	R'	X	X'	X''	X'''	Fractions molaires %		Taux d'acylation	
H-C≡C-H								<u>III A(Cl)</u>	<u>III A(Br)</u>		
	2	CH ₃	H	H	Cl	Cl	Cl	100	0	70	
	2-1	CH ₃	H	H	Cl	Cl	Br	55	45	68	
	2-2	CH ₃	H	H	Cl	Br	Br	≈ 0	≈100	65	
H-C≡C-H								<u>III'A-a</u> (Cl, Cl)	<u>III'A-b</u> (Br, Cl)	<u>III'A-c</u> (Br, Br)	
	31	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	100	0	0	68
	31-1	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Br	38	52	10	64
	31-2	CH ₃	H	Cl	Cl	Br	Cl	83	17	0	57
	32	CH ₃	H	Br	Cl	Cl	Cl	36	59	5	65
	32-1	CH ₃	H	Br	Cl	Cl	Br	22	44	34	60
	32-2	CH ₃	H	Br	Cl	Br	Cl	31	56	13	68
	32-3	CH ₃	H	Br	Cl	Br	Br	0	9	91	78
	32-4	CH ₃	H	Br	Br	Br	Cl	7	58	35	51
	32-5	CH ₃	H	Br	Cl	Cl	(CS ₂)	35	61	4	66
	33	CH ₃	CH ₃	Br	Cl	Cl	Cl	44	50	6	76
	33-1	CH ₃	CH ₃	Br	Cl	Br	Br	0	9	91	73
C ₄ H ₉ - C≡CH								<u>IV'Ba(Cl)</u>	<u>IV'Bb(Br)</u>		
	36	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	100	0	51	
	37	CH ₃	H	Br	Cl	Cl	Cl	60	40	53	
	37-1	CH ₃	H	Br	Cl	Cl	Br	18	82	43	
	37-2	CH ₃	H	Br	Cl	Br	Br	0	100	47	

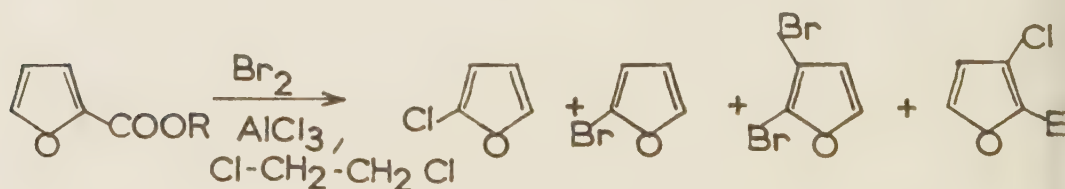
Redistribution des halogènes au cours de l'acylation des acétyléniques par R'C(X)=C(R)-COX' en présence de AlX₃'' dans X'''-CH₂-CH₂-X''' (solvant).

L'examen de ce tableau montre que la proportion des produits bromés obtenus au départ d'un chlorure d'acide augmente très sensiblement si on utilise un solvant bromé en présence de chlorure d'aluminium (cf. réactions 2-1, 31-1, 32-1, 37-1). La synthèse des composés bromés devient pratiquement univoque si en plus du solvant bromé on catalyse la réaction par AlBr₃ (cf. réactions 2-2, 32-3, 33-1 et 37-2). Ces remarques sont tout à fait générales et nous avons ainsi pu obtenir avec un

rendement de 60 % la bromo-1 butène-1 one-3 pratiquement pure lors de l'acylation de l'acétylène par le chlorure d'acétylène en présence de AlBr_3 dans le dibromo-1,2 éthane.



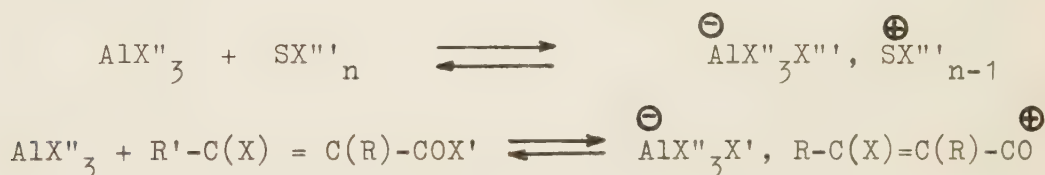
Dans le cas des chlorures d'acides α -éthyléniques β -bromés ces échanges sont compliqués par la mobilité de l'halogène X. Celui est en effet susceptible de s'échanger avec les autres halogènes présents dans le milieu. Les cyclopenténones dihalogénées obtenues peuvent être dichlorées en -4,5 (III'Aa), dibromées en -4,5 (III'Ac) et bromées en 5, chlorées en 4 (III'Ab). Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la chloro-bromo-4 cyclopenténone ; il n'est pas impossible cependant que celle-ci soit présente en petite quantité. L'acylation de I' par les alcynes IIB permet également la synthèse de deux composés : IV'Ba (X = Cl) et IV'Bb (X = Br). Néanmoins, il est toujours possible de préparer les composés bromés III'Ac et IV'Bb à partir du chlorure d'acide en utilisant la redistribution des halogènes (cf. tableau - réactions 32-3, 33-1, 37-2). Ces déplacements d'halogènes ont récemment trouvé une application intéressante (141) ; CHAMBERS et coll. ont en effet montré que la bromation des acides furane-2 et thiophène-2 ouïque en présence de AlCl_3 dans le dichloroéthane conduit à la formation de dérivés bromés et chlorés.



Par ailleurs, on relève dans la littérature de nombreux travaux relatifs aux déplacements et échanges d'halogènes issus des solvants notamment. Dans le même ordre d'idée, il a été montré au laboratoire (142) que les sels de chloroimmon (réactifs de Vilsmeier-Haack) et les solvants chlorés subissent des échanges mutuels d'halogènes.

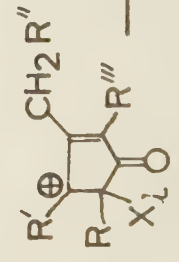
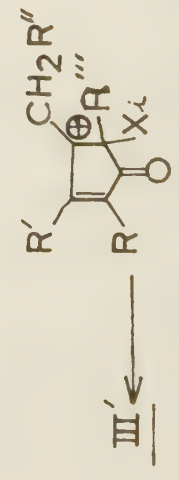
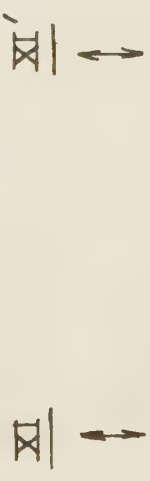
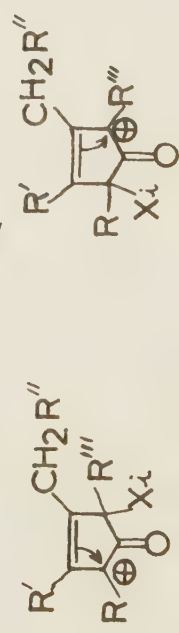
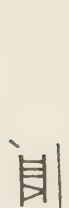
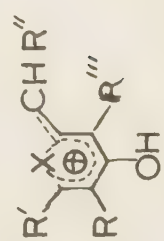
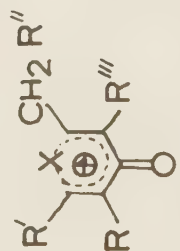
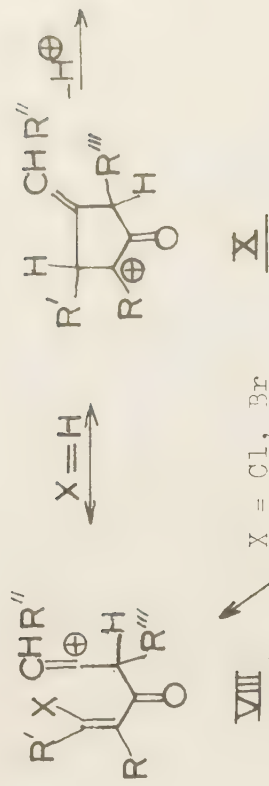
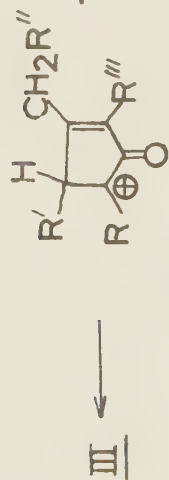
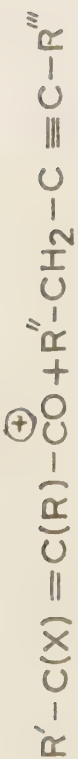
244 - Mécanisme réactionnel

La formation de cyclopenténones lors de l'acylation des alcynes par les halogénures d'acides α -éthyléniques I et I' dépend étroitement de la structure des réactifs et des conditions expérimentales. Cette cyclisation n'est pas inattendue car on peut la rapprocher de la synthèse des cyclopenténones au départ d'esters α -éthyléniques (80, 81, 82), d'acides γ , δ -éthyléniques (68,72) en présence d'acide polyphosphorique ou de l'acylation du cycloheptène par le chlorure de l'acide crotonique (85). Nous avons ainsi tenté d'expliquer nos résultats par une discussion spéculative sur le mécanisme de cette réaction. Compte-tenu des résultats expérimentaux l'acylation des alcynes par I ou I' en présence d'acides de LEWIS peut s'expliquer par une suite de réarrangements d'ions carbénium. Les halogénures d'aluminium AlX''_3 ($X'' = Cl, Br$) favorisent la dissociation du solvant SX'''_n ($X''' = Cl$ ou Br) et de l'halogénure d'acide I ou I'. A ce stade de la réaction plusieurs échanges d'halogènes sont déjà possibles par suite de l'interdépendance des deux équilibres.



L'échange de l'halogène X (halogénure d'acide I') situé en β du carbonyle ne doit pas être exclu à ce stade, mais est probablement plus marqué au niveau des carbocations VII' et VIII' (cf. schéma suivant). En effet lorsqu'on oppose le chlorure d'acide $Cl-CH=C(CH_3)COCl$ à $AlBr_3$ dans le dibromo-1,2 éthane, on observe après hydrolyse du complexe la formation unique de l'acide $Cl-CH=C(CH_3)COOH$.

Pour simplifier la présentation de ces réarrangements nous appellerons X_i l'halogène X des halogénures I' après échange avec les autres halogènes du milieu réactionnel.

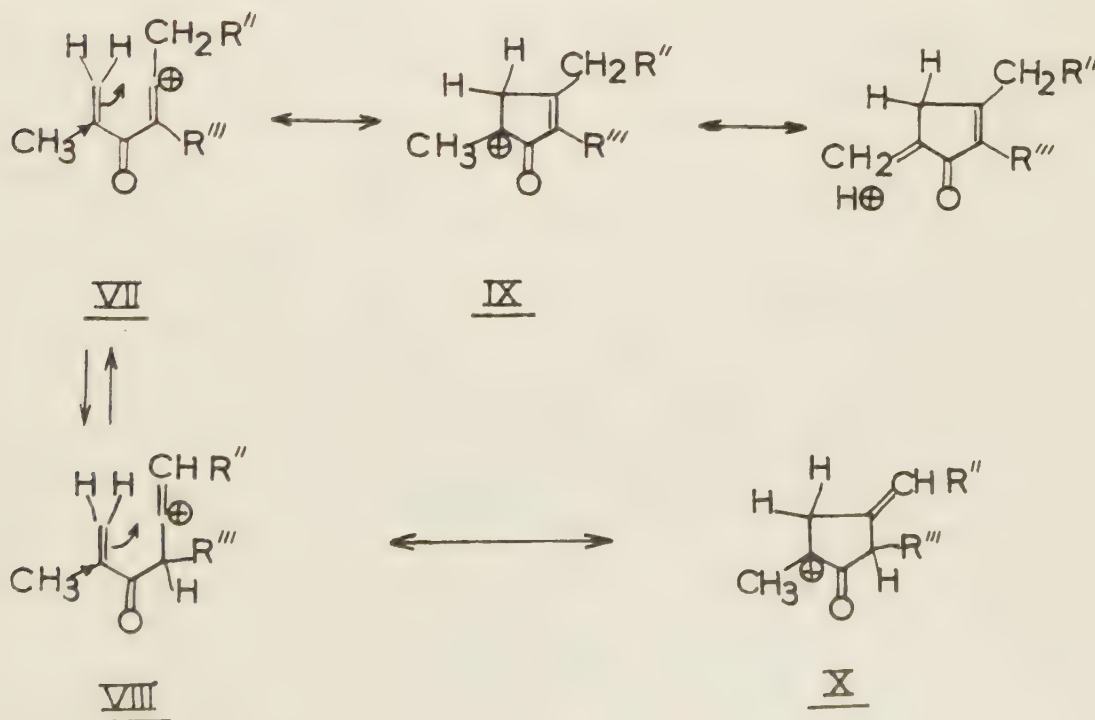


L'action de I ou I' sur II conduit probablement à l'ion VII en équilibre avec VIII par l'intermédiaire d'une prototropie. L'existence de VII et VIII est confirmée par la formation des cétones V et VI par action de X_1 sur ces ions. Lorsque $X \neq Cl, Br$, VII et VIII sont susceptibles de se réarranger en carbocations cycliques IX et X responsables de la genèse de III et IV. Par contre, lorsque $X = \text{halogène}$, on peut envisager le réarrangement VII $\longleftrightarrow$ XI et XI' et VIII $\longleftrightarrow$ XII par l'intermédiaire d'ions cyclohexabromonium ou chloronium VII', VIII' fortement délocalisés.

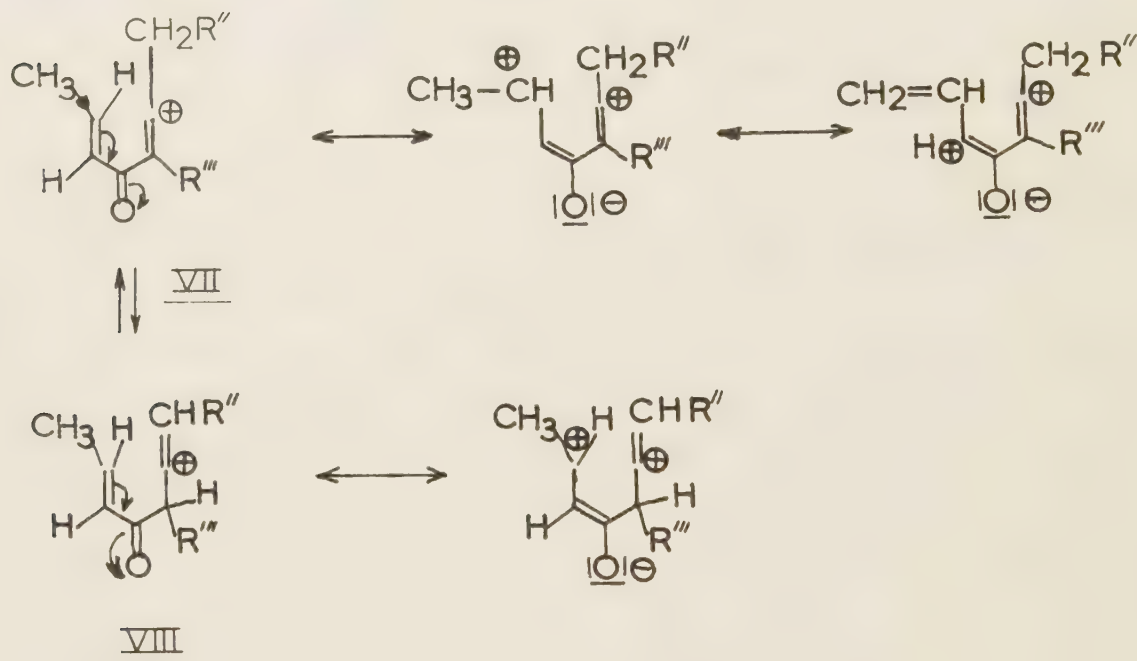
DISCUSSION

Orientation de la cyclisation

La nature des substituants du chlorure d'acide exerce une forte influence sur le cours de la réaction. Nous avons vu en effet que la présence d'un alkyle en α du carbonyle favorise toujours la cyclisation. L'effet inducteur de cet alkyle a une importance sur la probabilité d'existence de ces ions carbéniums et cet effet associé à l'hyperconjugaison tend à stabiliser IX et X par exemple



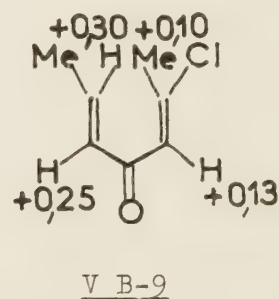
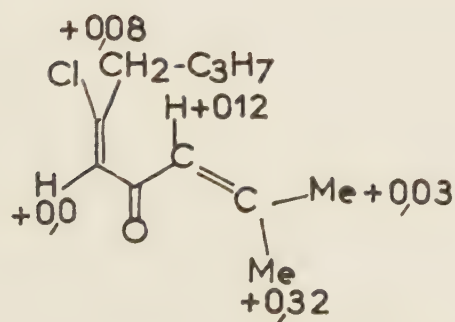
Ainsi pour $R' = X = H$ et $R = CH_3$ la cyclisation en III et IV est totale. Par contre, la formation de produits cycliques est défavorisée, lorsque $R' = CH_3$, $R = X = H$. L'effet inducteur et l'hyperconjugaison de R' jouent un sens inverse et tendent à stabiliser VII et VIII. Ainsi l'acylation des acétyléniques par le chlorure de l'acide crotonique produit des quantités assez importantes de produits linéaires (cf. tableaux 4 et 5 - réactions 3, 9, 14, 18, 22, 27).



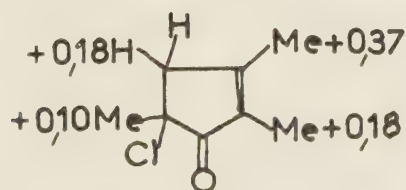
Ces effets sont d'autant plus importants si $R' = X = CH_3$, $R = H$ ou $R' = CH_3$, $R = H$, $X = Cl, Br$ et dans ces conditions nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation de composés cycliques (cf. tableaux 4, 5 - réactions 6, 25 et tableau 6 - réactions 35, 39). Les considérations de nature électronique ne suffisent probablement pas à expliquer la fermeture du cycle. La conformation présentée par les ions VII et VIII ainsi que l'encombrement stérique doivent avoir un rôle important. La cyclisation suppose en effet une conformation croisée de VII et dans une certaine mesure de VIII. Une telle géométrie est associée à une interaction favorable des orbitales π . La cyclisation de VIII peut s'opérer par l'intermédiaire d'une énolisation qui permet une conformation croisée du carbocation VIII



A cet égard, il est intéressant de noter que les chlorovinyl-cétones linéaires sont supposées posséder une conformation s-trans (143). Par ailleurs, l'examen des effets de solvants aromatiques sur V B-9 ($\text{Me} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{C}(\text{Cl}) - \text{CH}_3$) par exemple semble confirmer la prédominance d'une forme s-trans pour le motif $\text{Me} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}$. La participation d'une structure s-cis est par contre probable dans le cas de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{nC}_4\text{H}_9$.

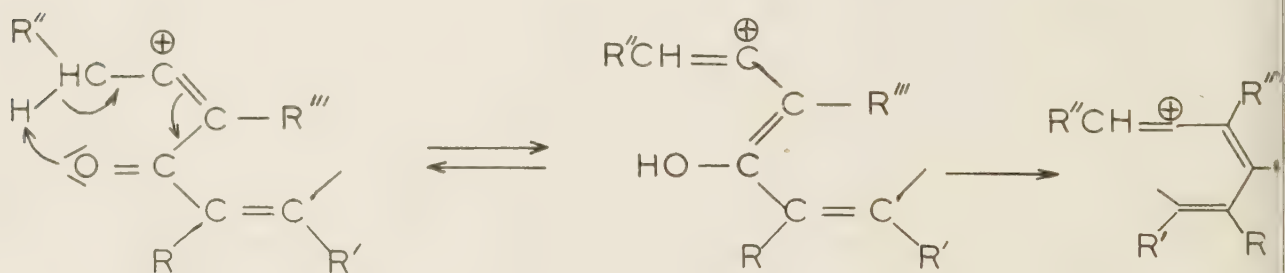


$$\Delta\delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} \text{ ppm}$$



Orientation de la prototropie vinylique-allylique

Nous avons constaté que la nature des substituants de l'alcyne exerce un grand rôle dans cette réaction et plus particulièrement sur le cours de la prototropie VII $\rightleftharpoons$ VIII. Ce réarrangement n'est pas possible avec II A et semble favorisé avec II B comparativement à II C. On peut expliquer l'existence de cette prototropie en admettant la formation d'un état de transition cyclique. Une semblable hypothèse est formulée par PRAILL et Coll. (144) pour rendre compte des déplacements d'hydrogène observés lors de l'acylation des alcènes par les chlorures d'acides.



On conçoit alors que la circulation électronique responsable de l'apparition de cet état de transition soit contrariée par l'effet induit du groupement alkyle R''' (alcynes II C). Cet effet pourrait ainsi expliquer que l'acylation des alcynes disubstitués II C conduit essentiellement aux cyclopenténones III C (cf. tableau 4 ; 26 à 30 et tableau 6 - réaction 40). Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'influence du substituant R'' lors de l'acylation de II B. Ainsi les taux de prototropie observés pour les réactions effectuées en présence de propyne (R'' = H) sont toujours inférieurs à ceux mesurés pour les acétyléniques II B plus encombrés (R'' = CH₃, Et, nPr) (cf. tableau 5). Cette constatation serait en faveur d'un état de transition cyclique qui exige une disposition S-cis. Dans ces conditions, on conçoit que la probabilité d'existence d'une telle géométrie est d'autant plus grande que R'' est plus important.

En ce qui concerne les cyclisations au départ des chlorures d'acides I' (X = halogène), il semble logique d'invoquer l'intervention des ions VII' et VIII'. L'halogène est en effet susceptible de donner des électrons aux pôles positifs de VII' et de VIII'. La cyclisation pourrait s'effectuer

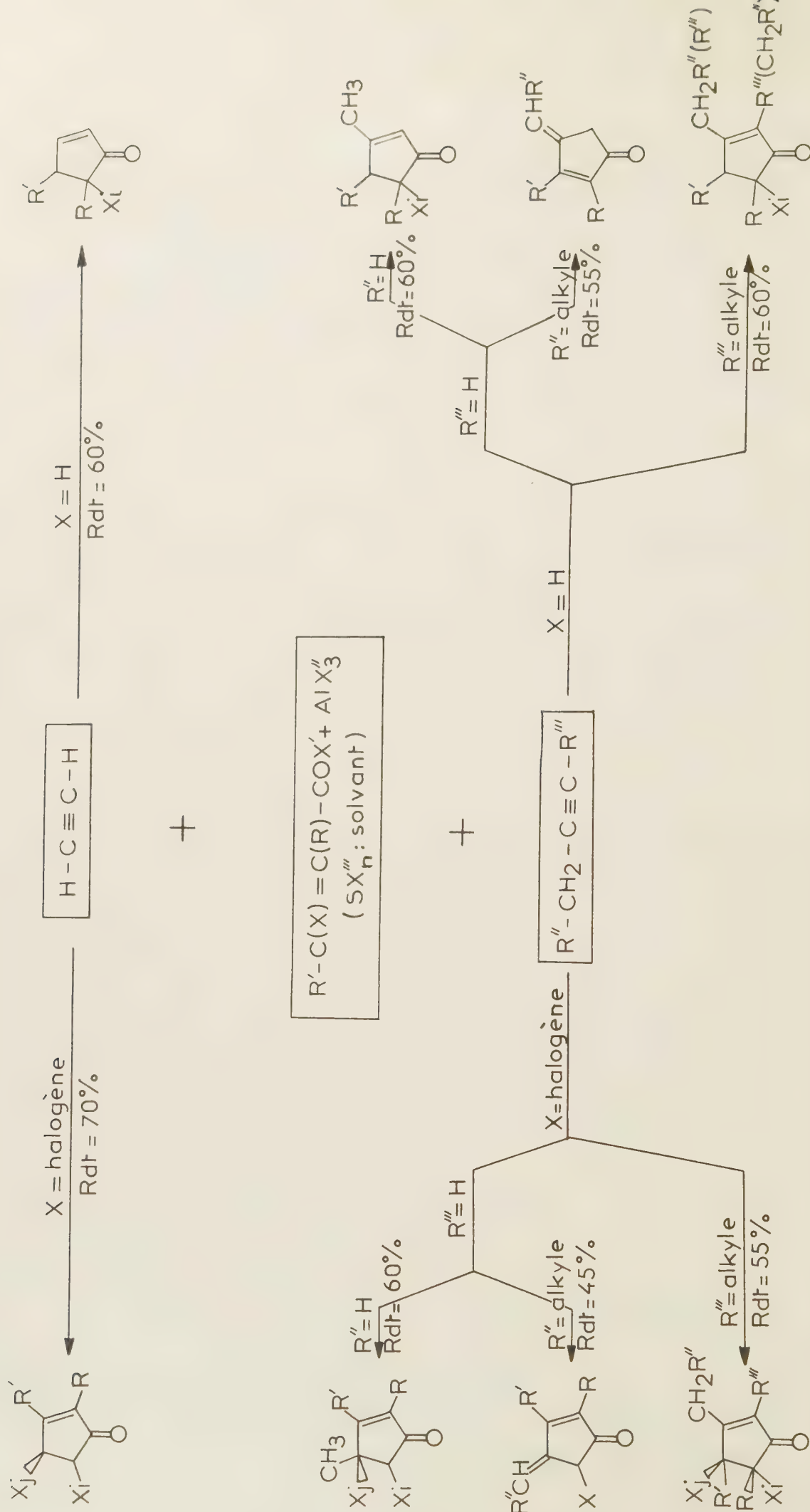
simultanément à une migration d'halogène et donner naissance à XI et XI'. Les effets électroniques inducteurs permettent à nouveau de rendre compte de la stabilité de tels carbocations. Ainsi lorsque $R = CH_3$ et $R''' = H$ l'effet inducteur de R tendrait à stabiliser XI plutôt que XI'. Par contre lorsque $R = R''' = \text{alkyle}$, XI' est aussi probable que XI et on observe la formation des deux cyclopenténones III et III' (cf. tableau 6 - réaction 40).

CONCLUSION

L'acylation des acétyléniques par les chlorures d'acides α -éthyléniques est une réaction de cyclisation imprévue qui conduit aux chloro-5cyclopentène-2 ones, aux alkyldène-4 cyclopentène-2 ones ainsi qu'aux dihalogéno-4,5 cyclopenténones. En jouant sur les conditions réactionnelles il est possible d'améliorer très notablement les rendements en composés cycliques. L'étude de la redistribution des halogènes (au sein du système halogénure d'acide, solvant, catalyseur) montre qu'il est possible d'obtenir des bromo-5 et des dibromo-4,5 cyclopenténones au départ d'un chlorure d'acide éthylénique. Malgré sa généralité, cette réaction présente certaines limitations, ainsi la cyclisation ne s'effectue pas dans de bonnes conditions si $R = H$. Par ailleurs, et bien que la sélectivité de cette réaction soit souvent excellente, la présence des produits linéaires rend parfois difficile la purification des cyclopenténones. Nous avons toutefois mis au point divers procédés de purification (cf. partie expérimentale) et l'accès aux cyclopenténones diversement substituées s'effectue avec de bons rendements et à un état de pureté satisfaisant.

En possession d'un certain nombre de données expérimentales, nous avons présenté et discuté un mécanisme de réaction susceptible de rendre compte de la formation des divers composés linéaires ou cycliques.

Ces composés sont très réactifs et susceptibles d'avoir de nombreuses applications en synthèse organique et nous étudierons leur réactivité au cours du troisième chapitre.



Cyclopenténones obtenues lors de l'acylation des alcynes par les chlorures d'acides insaturés.

C H A P I T R E 3

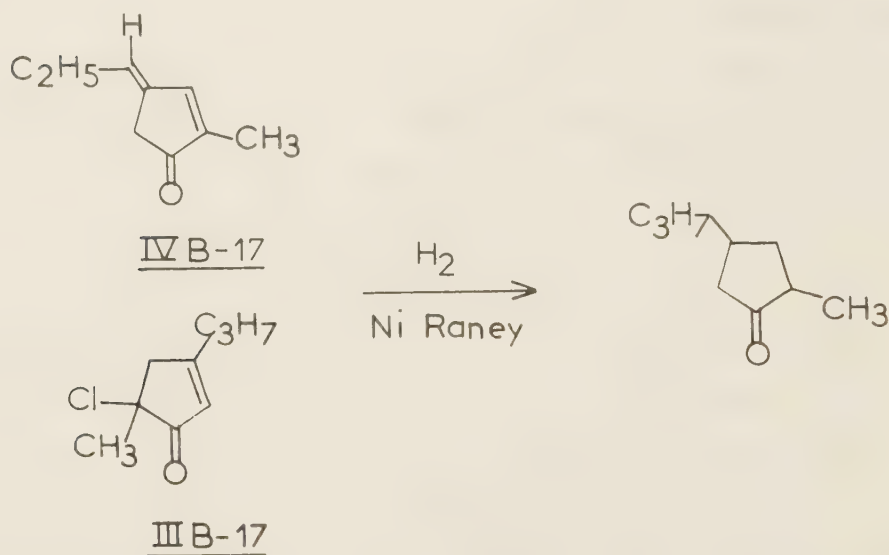
ETUDE DE LA REACTIVITE DES HALOGENO-5, DES DIHALOGENO-4,5
ET DES ALKYLIDENE-4 CYCLOPENTENONES

PREAMBULE

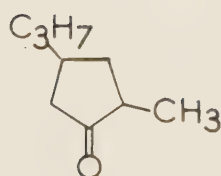
Il est normal de penser que sur le même cycle pentagonal la présence de plusieurs fonctions conjuguées (halogène, carbocycle et double liaison) auront tendance à conférer une réactivité particulière qui ne sera pas nécessairement la somme des propriétés individuelles des différentes fonctions. Nous avons donc examiné en premier lieu le comportement de ces composés dans des conditions expérimentales classiques. C'est ainsi que l'hydrogénation, selon différentes techniques (145, 146), permet la synthèse de divers motifs cyclopentaniques et cyclopentényliques dont certains sont originaux. Les chloro-5 cyclopenténones conduisent ainsi aux chloro-5 cyclopenténols. Cependant, l'hydrogénation des alkyldène-4 cyclopentène-2 ones nous a permis de mettre au point une bonne synthèse des fulvènes par déshydratation de l'alcool intermédiaire instable. Par ailleurs l'action des bases et notamment des amines sur les chloro-5 cyclopentène-2 ones III n'est pas celle qu'on attendrait et nous avons pu mettre en évidence un comportement particulier ; on observe en effet la formation d'amines linéaires provenant de la décyclisation des cyclopenténones ainsi que celle d'énamines cycliques résultant d'une transposition. Il est néanmoins possible sous certaines conditions, d'obtenir les amino-5 cyclopenténones résultant de la substitution du chlore. Par contre, le comportement des dihalogéno-4,5 cyclopenténones III' vis à vis des nucléophiles est totalement différent. Avec ces composés on obtient uniquement les produits de déshydrohalogénéation. Les cyclopentadiénones ainsi formées se dimérisent en tétrahydro-3a, 4, 7, 7a méthano-4,7 indènediones-1,8 dihalogénées précurseurs de cubanes (147). La bromation des cyclopenténones monohalogénées III au moyen du N-bromosuccinimide et du brome conduit aux bromo-4 et bromo-2, chloro-5 cyclopenténones difficilement accessibles par d'autres méthodes (24-c). Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à l'acétalisation des halogénocyclopenténones car le blocage du carbonyle présente un intérêt synthétique assez important. En effet, de nombreuses réactions de substitution des halogènes deviennent réalisables si on parvient à acétaliser la fonction cétone.

.../...

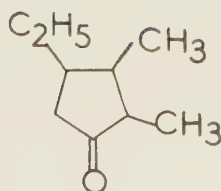
Nous avons complété cette étude par la réduction catalytique des alkylidène-4 cyclopenténones IV B. Il est intéressant de constater que les produits de la réduction des alkylidène-4 cyclopenténones et des chloro-5 cyclopenténones issues de la même réaction d'acylation sont identiques. Ainsi, l'acylation du pentyne-1 par le chlorure de méthacryloyle (tableau 5 , réaction 17) fournit un mélange de 17 % III B-17 et 70 % IVB-17 . L'hydrogénation de ce mélange en présence de nickel de RANEY conduit à la méthyl-2 n-propyl-4 cyclopentanone avec d'excellents rendements.



L'hydrogénation des cyclopenténones IV B s'effectue très rapidement à température ambiante sous pression d'hydrogène en présence de Ni de RANEY Les rendements sont très satisfaisants (80 %).



Eb°C : 48°C/0,4 mm Hg ; $n = 1,444$; $d = 0,89$;
 $R_M \text{ exp.} = 41,21$; $R_M \text{ calc} = 41,49$;
microanalyse : % $C_{\text{calc}} = 77,08$;
% $C_{\text{tr.}} = 76,95$; % $H_{\text{calc}} = 11,50$; % $H_{\text{tr.}} = 11,50$;
2,4 DNPH : F°C = 158 ; % $N_{\text{calc}} = 17,49$;
% $N_{\text{tr}} = 17,60$;



Eb°C : 42°C/0,3 mm Hg ; $n = 1,449$; $d = 0,90$;
 $R_M \text{ calc} = 41,34$; $R_M \text{ théo.} = 41,49$;
microanalyse : % $C_{\text{calc}} = 77,08$; % $C_{\text{tr}} = 76,6$;
% $H_{\text{calc}} = 11,50$; % $H_{\text{tr}} = 11,31$;
2,4 DNPH : F°C = 169 ; % $N_{\text{calc}} = 17,49$;
% $N_{\text{tr}} = 17,63$;

.../...

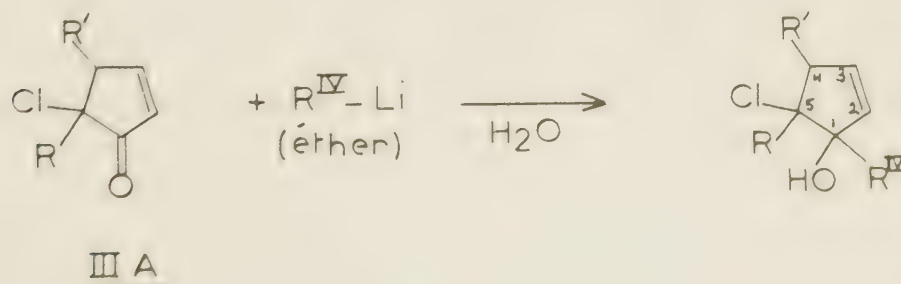
Cette méthode de réduction n'est pas originale mais il faut noter que ce procédé permet d'accéder aisément à un grand nombre de cyclopentanones diversement substituées au départ d'acides non saturés et d'alcyne (2 étapes - Rdt global 60 %).

3'2 - Réduction alkylante par les organo-lithiens

On sait que l'addition des organo-métalliques sur les cyclopentanones s'effectue préférentiellement en 1-2 et c'est ce que nous avons effectivement observé sur nos cyclopentanones. Nous n'avons jamais réussi à mettre en évidence des produits résultant de l'addition 1-4. Il faut noter cependant que le choix de la température et celui de l'organo-métallique sont très limités. En effet la présence d'halogènes dans les cyclopentanones III et III' nous a obligé de réaliser ces réactions à basse température (-70°C). En opérant à des températures plus hautes, il est impossible d'obtenir des produits bien définis et en quantité appréciable. Par ailleurs, l'utilisation des organomagnésiens et des organo-cadmiens ne semble pas convenir car nous avons obtenu des produits visqueux non identifiants. Les organolithiens sont les seuls composés organométalliques à nous avoir donné satisfaction et l'addition de ces composés aux cyclopentanones halogénées permet la synthèse de divers cyclopenténols.

a - Réduction des chloro-5 cyclopentanones III

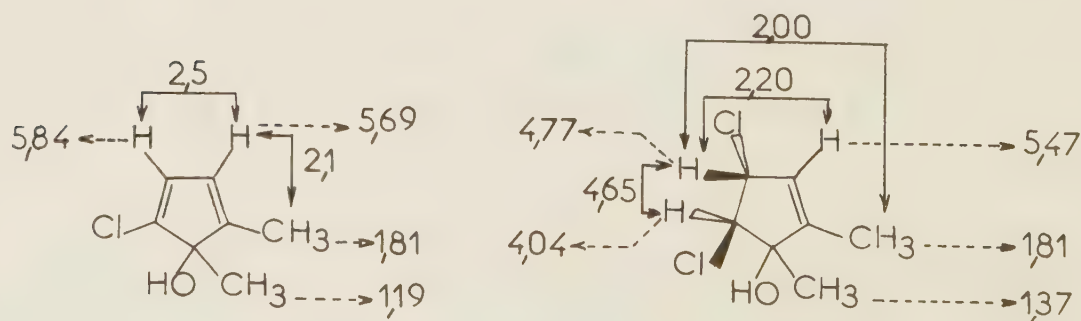
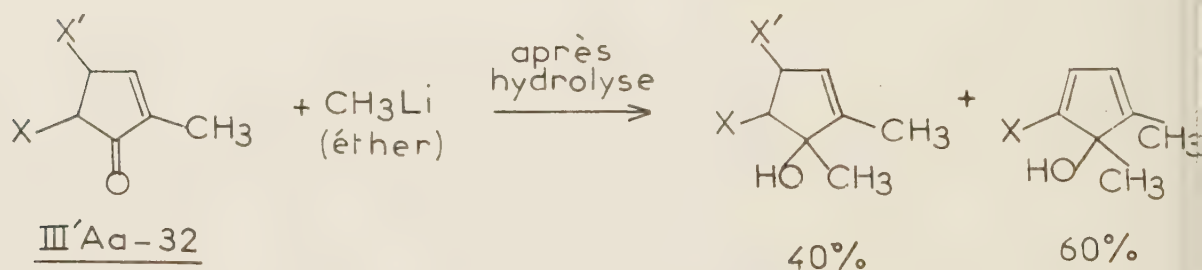
En opérant à -70°C les organo-lithiens s'additionnent sur le carbonyle. A cette température, le chlore n'est pas substitué et on obtient des chloro-5 cyclopenténols avec de bons rendements. Nous avons rassemblé dans le tableau 11 leurs constantes physiques, indices de rétention chromatographique et leurs rendements de formation. Les résultats de la microanalyse élémentaire, les paramètres R.M.N., I.R. de ces alcools figurent respectivement dans les tableaux 19, 28, 40.



.../...

Nous remarquons que les rendements obtenus sont toujours plus faibles quand la cyclopentènone III A est substituée en α du carbonyle. Cette constatation peut s'expliquer en admettant que l'encombrement stérique du carbone α gêne l'addition de l'organo-lithien. Par ailleurs, les cyclopenténols ont la réputation de donner aisément des cyclopentadiènes. Nous avons effectivement vérifié que le simple chauffage de ces composés suffit à provoquer l'élimination d'une molécule d'eau. Cependant, les chloro-5 cyclopenténols ($R = H$) qu'on supposerait pouvoir évoluer ainsi, semblent thermiquement stables et peuvent être aisément distillés.

Par ailleurs, l'addition des organo-lithiens sur les cyclopenténones dihalogénées III'A conduit également aux alcools dihalogénés attendus. Dans ce cas, cependant, l'addition est suivie de l'élimination d'une molécule d'hydracide, et on obtient en fait un mélange d'alcool halogéné et de cyclopentadiénol. Ainsi en opposant le méthyllithium à la dichloro-4,5 méthyl-2 cyclopentènone III'Aa-32, le mélange réactionnel issu de la distillation est constitué de 40 % de cyclopenténol dihalogéné et 60 % de cyclopentadiénol. Ces deux types de composés sont aisément caractérisés par leurs paramètres R.M.N.



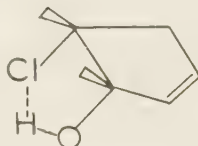
- Stéreochimie des chloro-5 cyclopenténols

L'étude des constantes de couplages ne permet pas de donner une réponse univoque. Ainsi le couplage $^3J_{45}$, utilisé pour déterminer la configuration des chloro-5 cyclopenténones, n'est pas stéréospécifique car la conformation adoptée par les cyclopenténols n'est pas connue. Nous verrons cependant que des indications fragmentaires peuvent être apportées par 3J . Par ailleurs, il est impossible d'avoir recours au couplage $^3J_{15}$ puisque la position 1 est substituée (R^{IV}). Par contre, l'examen des déplacements chimiques induits par le benzène fournit des indications intéressantes. On sait en effet qu'un proton 4 situé en trans par rapport au chlore subit un effet diamagnétique plus marqué qu'un proton 4 situé en cis par rapport au chlore (130). Par ailleurs, on attend un effet diamagnétique plus marqué pour les protons (ou méthyles) en position 1 et 5 si le chlore et le OH sont du même côté du cycle que s'ils sont de part et d'autre du cycle (179 a). L'examen du tableau suivant montre une bonne convergence des différents effets de solvants. L'identification des différents isomères qui résulte de l'interprétation de ces effets de solvants est confirmée par le calcul des pourcentages relatifs pour chacun des diastéréoisomères. En effet, si on admet une conservation de la configuration au niveau de la liaison C_4-C_5 quand on passe de la chlorocyclopenténone au chlorocyclopenténol, on trouve pour $R = H$, $R' = CH_3$, $R^{IV} = CH_3$:
 $\% a + \% b = 75 \%$ et $\% c = 25 \%$. Ces pourcentages sont les mêmes dans les deux séries de diastéréoisomères.

	R	R'	R^{IV}	R^{IV}	R	R'	H_4	% relatifs en diastéréoisomère	Configuration
a	H	Me	Me	+0,10	+0,10	+0,25	+0,16	69	cis-1,5 trans-4,5
b				+0,03	-0,07	+0,25		6	
c				+0,12	+0,17	+0,04	+0,28	25	cis-1,5 cis-4,5
d	Me	H	Me	+0,13	+0,09	+0,30	+0,15	100	cis-1,5

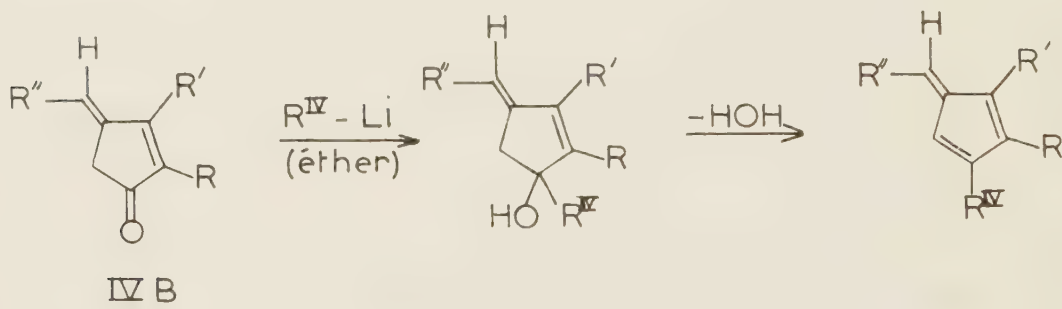
Effets de solvant aromatique (benzène) sur les protons des chloro-5 cyclopenténols

Nous n'avons pas observé la formation du quatrième stéréoisomère (pour $R = H$, $R' = R^{IV} = CH_3$) ou de l'isomère trans-1,5 (pour $R = R^{IV} = CH_3$; $R' = H$) mais il n'est pas impensable qu'ils soient présents en faibles quantités ($\leq 3\%$). Quoiqu'il en soit il semble que le groupe OH ait tendance à se placer sur le cycle en cis par rapport au Cl ; dans ce cas en effet, l'isomère cis serait stabilisé par liaison hydrogène entre Cl et OH (147 a).



b - Réduction des alkylidène-4 cyclopenténones IV B

L'addition de l'organo-lithien s'effectue également toujours en 1-2, mais les alkylidène-4 cyclopenténols ainsi obtenus sont très instables et perdent très aisément une molécule d'eau pour donner des fulvènes.



Nous avons pu néanmoins mettre en évidence les alcools intermédiaires et nous avons rassemblé dans le tableau 29 les déplacements chimiques des protons ou groupes de protons pour ces composés.

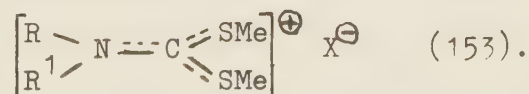
Cette méthode constitue une excellente voie d'accès aux fulvènes monosubstitués sur la double liaison exocyclique. Sa mise en oeuvre est simple et du fait de la variété des composés IVB préparés on constate qu'elle est assez générale. Les fulvènes ont trouvé une application industrielle dans la chimie des colorants. Par ailleurs, ils sont actuellement très utilisés dans le domaine de la chimie des organométalliques (comme précurseurs des cyclopentadiènes (148 a, b) - Synthèse des sels de ferrocène et de cobalticinium par exemple). Les organolithiens (ou $LiAlH_4$) et les organomagnésiens s'additionnent sur la double liaison exocyclique en formant les sels de cyclopentadiényllithium ou magnésium.

Leur hydrogénation totale sous pression d'hydrogène en présence de Ni de RANEY permet la synthèse de cyclopentanes (149 a). Ces composés se comportent comme des diènes dans les réactions de DIELS-ALDER. Il est ainsi possible d'obtenir des dérivés du norbornène en présence d'éthyléniques (tétrachloroéthylène, anhydride maléique, aldéhydes éthyléniques) ou d'acétyléniques (acétylène dicarboxylate de méthyle).

Etant donné l'importance synthétique des fulvènes, on conçoit que de nombreux chercheurs se soient penchés sur leur préparation mais celle-ci n'est pas toujours très aisée (les matériaux de départ sont souvent des cyclopentadiènes ou leurs dérivés : cyclopentadiénones, cyclopentadiénols. On peut ainsi préparer les fulvènes par action des aldéhydes ou des cétones sur les cyclopentadiènes en milieu basique (149a à f), ou en présence de résines échangeuses d'ions (150). De même, les cyclopentadiényl sodium ou lithium réagissent sur les cétones pour conduire aux fulvènes après déshydratation de l'alcool obtenu (151a, b, c). Notons qu'un certain nombre de fulvènes fonctionnels (fulvène carboxaldéhydes) sont préparés par action du complexe de Vilsmeier sur les cyclopentadiènes (152 a, b, c). De même, il est possible d'obtenir des fulvènes du type



à partir de cyclopentadiénylsodium en présence respectivement de dialkyltrithiocarbonate ($\text{S} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{SR}^1 \end{smallmatrix}$) ou d'halogénure de (N,N diméthyl diméthylthio) iminium.

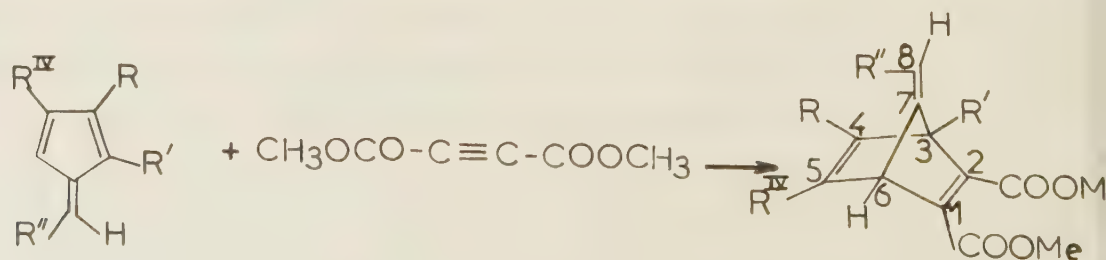


Par ailleurs, les magnésiens s'additionnent sur certaines cyclopentadiénones stables (tétracyclones par exemple) ; les cyclopentadiénols ainsi formés se déshydratent aisément en milieu acide pour conduire aux fulvènes (154 a, b, c, d).

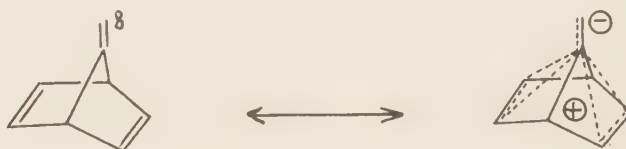
Ces composés se forment également au cours de l'irradiation U.V. ou par thermolyse de composés insaturés. Ainsi le chauffage de l'acétylène sous pression et à haute température permet la synthèse du fulvène (155). De même la photoisomérisation et la thermolyse du benzène (156 a, b, c) ou des dérivés benzéniques (157 a, b, c) ont pour résultat la formation de fulvènes.

Les fulvènes que nous avons préparés ont une belle couleur jaune orangée. Ces composés sont peu stables, néanmoins, ils sont tous distillables et certains se conservent relativement bien en solution. Il est difficile cependant de mesurer leurs constantes physiques avec précision car ils sont toujours souillés par des petites quantités de polymères. La structure de ces composés est vérifiée par leurs spectres R.M.N., I.R. et U.V. Il faut noter que l'accès aux constantes de couplage est très délicate ; en effet les protons éthyléniques par exemple résonnent pratiquement au même champ et la mesure des constantes de couplage nécessite un dispositif de triple irradiation. Nous avons rassemblé dans le tableau 30 les paramètres spectroscopiques, rendements de formation et points d'ébullition de deux fulvènes stables. Le comportement des fulvènes préparés vis à vis de la lumière I.R. correspond bien aux constatations effectuées par différents auteurs (133 b, 158). Ainsi à 1645 cm^{-1} , on note une bande $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ assez intense. L'intensité de cette bande d'absorption a été attribuée à la résonance croisée des trois doubles liaisons du système conjugué (158).

La position des maximum d'absorption (360 et 270 nm) en U.V. ainsi que les valeurs des coefficients d'extinction molaires ($\epsilon_{\text{max}} \approx 20000$ et 16000) pour les dialkylyfulvènes ont des valeurs convenables (159). Par ailleurs, nous avons également caractérisé ces composés par leur réactivité vis à vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Ce dernier s'additionne aux fulvènes selon une réaction de type DIELS-ALDER en donnant des alkylidène-7 norbornadiènes-1,4 avec de bons rendements.



La structure de ces adduits est déterminée sans ambiguïté au moyen de la résonance magnétique nucléaire. Nous avons rassemblé les déplacements chimiques ^1H , les couplages ainsi que les rendements de formation de ces composés dans le tableau 31. Les valeurs anormalement faibles du déplacement chimique pour le proton exocyclique 8 (≈ 4 ppm) est intéressante car on peut l'attribuer à l'interaction longicyclique de la double liaison exocyclique avec le système π du norbornadiène. Dans ces conditions, il est normal que le proton 8 subisse un effet diamagnétique (160).



La purification de ces adduits est très délicate. Ils se présentent en effet sous forme de liquides visqueux à haut point d'ébullition et nous avons essayé vainement de les cristalliser.

L'hydrogénation des chloro-5 cyclopenténones III au moyen de LiAlH_4 est assez sélective. En effet, on obtient essentiellement les chloro-5 cyclopenténols correspondants, bien que des quantités peu importantes de cyclopentanol soient susceptibles de se former. Par ailleurs l'addition des organo-lithiens s'effectue toujours en 1-2 quelle que soit la structure de la cyclopenténone utilisée. La stabilité des différents cyclopenténols est variable : les chloro-5 cyclopenténols sont stables mais les alkyldène-4 cyclopenténols éliminent aisément une molécule d'eau en donnant des fulvènes dans de bonnes conditions.

32 - ACTION DES AMINES SUR LES CHLORO-5 CYCLOPENTENONES ET SUR LES DIHALOGENO-4,5 CYCLOPENTENONES

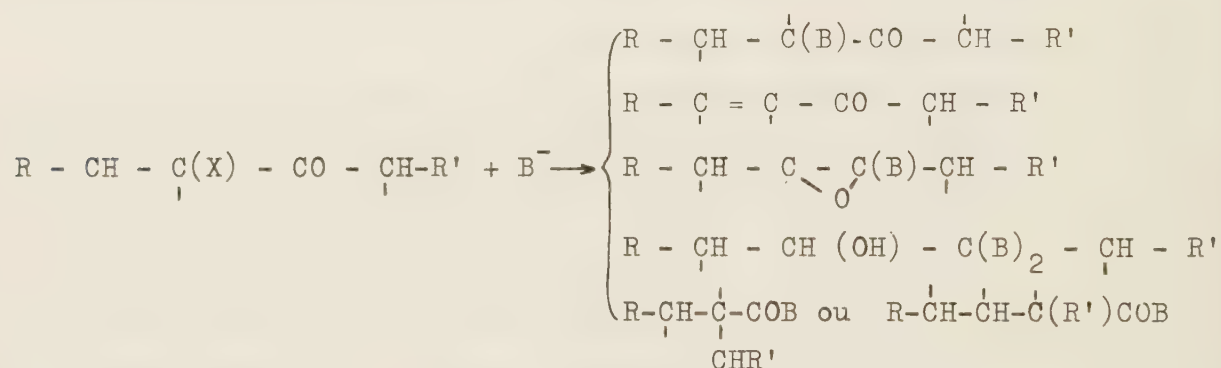
- Introduction

Le comportement extrêmement complexe des cétones α .halogénées vis à vis des nucléophiles a fait l'objet de très nombreux travaux. En effet, la présence du carbonyle provoque de nombreuses transpositions qui s'ajoutent

aux réactions de substitution et d'élimination. On peut considérer (161) que les divers centres d'attaque possibles de la cétone α -halogénée par le nucléophile sont

- le carbone du carbonyle,
- le carbone porteur de l'halogène,
- l'halogène ; celui-ci est en effet légèrement positif, (polarisation due au carbonyle),
- les hydrogènes en α du carbonyle et α de l'halogène.

La probabilité de l'attaque d'un de ces centres est essentiellement fonction des structures du substrat et du réactif et de la basicité du réactif. Ainsi, lorsqu'on oppose une base à une cétone α -halogénée la formation de plusieurs produits est prévisible.



La formation de dérivés d'acides carboxyliques au cours de ces réactions (transpositions de FAVORSKY) implique la migration d'un groupement alkyle. Plusieurs processus ont été proposés pour expliquer ce phénomène (formation intermédiaire d'une cyclopropanone (162) suivie d'une rupture de cycle en cétone susceptible de subir l'addition de la base conjuguée (163) ; attaque du carbone du carbonyle par le nucléophile suivie de l'expulsion de l'halogène (X^-) concertée avec la migration 1-2). Ainsi CONIA et coll. (164) ont récemment étudié la régression de cycle par l'eau des bromocyclobutanones en acides cyclopropanoïques. L'étude cinétique et la stéréochimie de la réaction permettent de rejeter le mécanisme cyclopropanique, et de conclure à un mécanisme de type semi-benzilique avec transfert intramoléculaire d'halogène.

... / ...

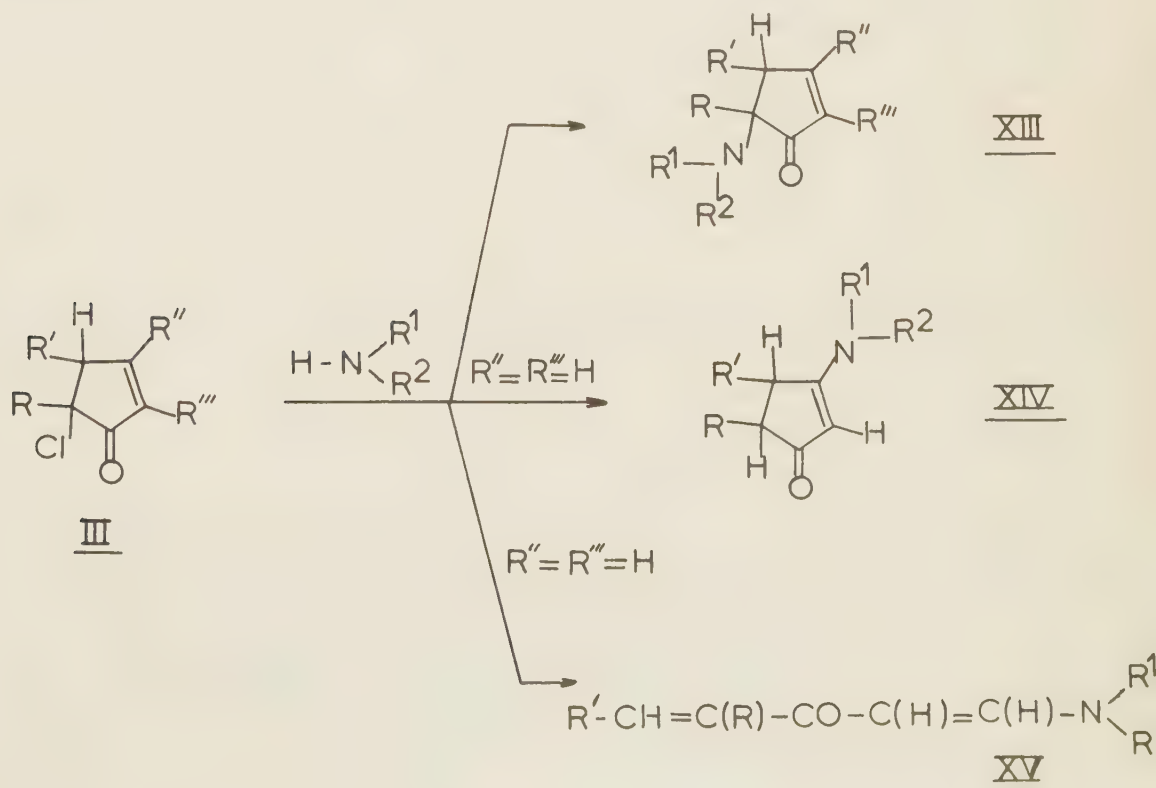
Nous étudierons ici le comportement des cyclopenténones mono et dihalogénées vis à vis des réactifs nucléophiles et plus particulièrement des amines. La grande sensibilité de ces composés aux bases constitue un obstacle à l'étude détaillée des réactions. Ainsi nous avons été très limités pour le choix du réactif et les amines ont donné les meilleurs résultats.

321 - Action des amines sur les chloro-5 cyclopenténones III

a - Résultats

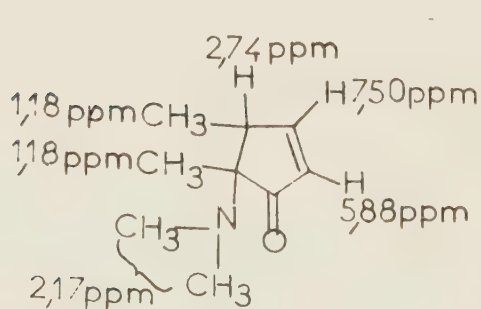
Nous espérons pouvoir mettre en évidence une transposition de type FAVORSKY au cours de cette réaction ; il n'en est rien et en fait l'action des amines primaires et secondaires sur les cyclopenténones III conduit à trois types d'amines (115) :

- Les amino-5 cyclopentène-2 ones résultant du remplacement de Cl dans les cyclopenténones III par le groupement $N \begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$
- Les amino-3 cyclopentène-2 ones provenant d'une transposition au niveau d'un intermédiaire réactionnel (Si $R'' = R''' = H$)
- Les β .aminovinylcétones éthyléniques issues d'une réaction d'ouverture de cycle.

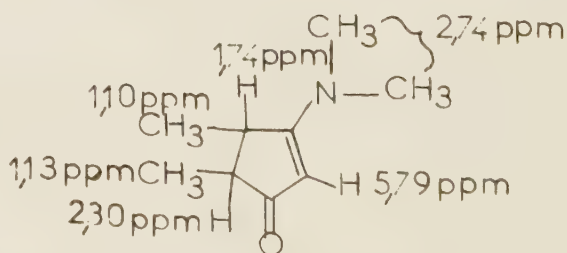


Les amines cycliques sont des produits originaux accessibles avec de bons rendements. Seules des amino-2 cyclopentène-2 ones ont été préparées par action d'amines secondaires sur la cyclopenténone-1 correspondante (45, 50a). Par contre, les β -aminovinyl cétones linéaires ont déjà été signalées par différents auteurs (8, 143, 165, 166; 167, 168). Il convient de noter à cet égard que la réaction de décyclisation peut être prépondérante pour des conditions expérimentales données. Ce comportement a sans doute contribué à masquer la formation des halogéno-5 cyclopenténones aux chercheurs qui avaient étudié l'acylation de l'acétylène par les chlorures d'acides α -éthyléniques (8).

Les différents composés étudiés et leurs rendements de préparation sont décrits dans le tableau 12. Les constantes physiques indices de rétention chromatographiques (138) et les résultats de la microanalyse élémentaire des amino-5 et amino-3 cyclopenténones et de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones sont rassemblés respectivement dans les tableaux 13, 20. A ce sujet il est intéressant de noter le comportement des amino-5 cyclopenténones qui ne réagissent pas avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine alors que les amino-3 cyclopenténones subissent aisément cette réaction. La structure de tous ces composés a été établie au moyen des méthodes spectrographiques habituelles. Les paramètres R.M.N. et les principales bandes d'absorption dans l'infra-rouge sont rassemblés respectivement dans les tableaux 32, 33 et 41. En résonance magnétique nucléaire, il est aisé de distinguer les composés XIII de XIV car XIII possède deux protons éthyléniques. Par ailleurs, le déplacement chimique des groupements $N(R)_2$ est toujours plus grand pour les amines XIV que pour les amines XIII.



XIII c



XIV c

En infrarouge, si on compare les deux amines cycliques susceptibles de se former au cours d'une même réaction (XIIIa et XIVa par exemple) on s'aperçoit que la fréquence de vibration de valence $\nu_{C=C}$ est toujours plus élevée dans les composés XIII que dans les composés XIV. Les vibrations ν_{C-N} ont une faible intensité et il est difficile de les situer avec certitude (133c, 134b).

b - Influence des conditions expérimentales

De la même façon que pour la réaction d'acylation des alcynes (Chapitre 2) les conditions expérimentales et la nature des substituants exercent un rôle important sur le cours de la réaction et conditionnent ainsi la nature et les proportions relatives des trois constituants XIII, XIV et XV du mélange réactionnel.

- Influence du solvant et de la température

La nature du solvant (éther, benzène, DMSO, HMPT) n'influence pratiquement pas les taux de substitution du chlore par le groupement aminé, ni les proportions relatives de XIII, XIV et XV. L'augmentation de la température accroît sensiblement la proportion de l'aminocétone linéaire XV mais le taux global de substitution du chlore est nettement diminué. Le pourcentage de XV varie de la façon suivante :

	<u>XVa</u>	<u>XVb</u>	<u>XVc</u>
0°C	4 %	33 %	33 %
35°C	10 %	42 %	45 %

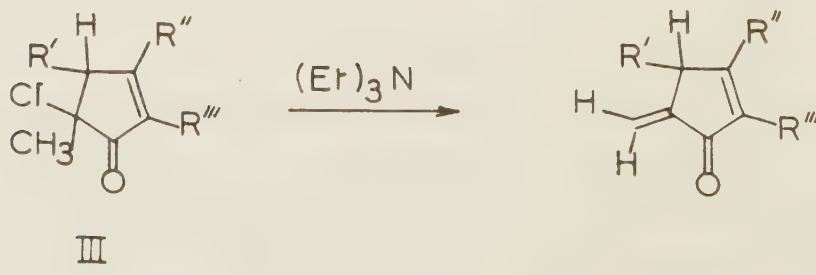
- Influence de la nature des substituants de la chloro-5 cyclopentènone

L'examen du tableau 12 montre que les taux de substitution du chlore par un groupement aminé sont excellents (70 - 90 %). L'influence de substituants R, R', R'', R''' sur l'orientation de la réaction est remarquable. Ainsi les transpositions permettant le passage de III à XIV et XV sont totalement évitées si R'' et R''' ne sont pas des atomes d'hydrogène et XIII est obtenu exclusivement avec de bons rendements. Par ailleurs, si R et R' sont des substituants encombrants (avec R'' = R''' = H), la formation de XIII est inhibée et on aboutit à un mélange de XIV et XV (cf. tableau 12, e, f). On remarque par ailleurs que ces réactions ne

s'effectuent pas dans de bonnes conditions si $R = H$. Ainsi lorsque $R = R' = R'' = R''' = H$ ou $R = R'' = R''' = H$, $R' = CH_3$ le milieu réactionnel se prend en masse rapidement mais on isole cependant le chlorhydrate. Cette observation avait déjà été faite par différents auteurs ; ainsi DE PUY et coll. (169) en opposant la diéthylamine à la bromo-5 cyclopentène-2 on notent une polymérisation rapide du mélange.

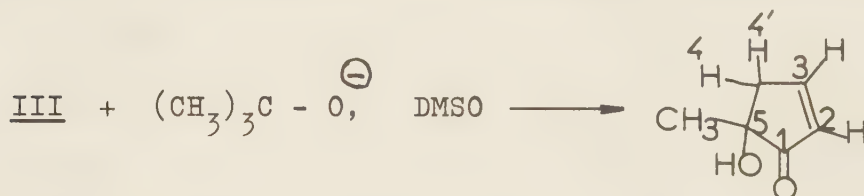
- Influence de la structure de l'amine

La substitution du chlore des cyclopenténones III par le groupe aminé ne se fait bien qu'en présence d'amines secondaires. Les taux de transformation sont meilleurs avec la diméthyl ou la diéthylamine qu'avec la pipéridine, mais ceci est probablement dû au point d'ébullition élevé de XIII i. Les amines primaires conduisent aux produits attendus, mais ceux-ci ne sont stables que lorsque le substituant de l'amine primaire est encombrant. Ainsi, en présence de cyclohexyl ou d'allylamine, on isole un mélange de XIII, XIV, XV ; par contre l'utilisation de la méthyl ou de l'éthylamine conduit à un mélange visqueux non identifiable. L'action des amines tertiaires sur III est théoriquement intéressante, car l'élimination d'une molécule de HCl est susceptible de fournir des cyclopentadiénones. Des travaux antérieurs ont montré que la bromo-5 cyclopenténone était inerte vis à vis de la triéthylamine (169, 170). L'étude du comportement des chloro-5 cyclopenténones diversement alkylées III vis à vis des amines tertiaires confirme cette observation. Cependant lorsque III possède un méthyle en 5, la triéthylamine provoque une réaction d'élimination selon le schéma suivant :



.../...

La formation de méthylidène-5 cyclopentène-2 ones confirme ainsi la difficulté d'obtention des cyclopentadiénones à partir de III. Les rendements obtenus sont très faibles ($\simeq 5\%$) et nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à les améliorer. Par ailleurs, nous espérons provoquer la formation de cyclopentadiénones (ou de leurs dimères) en opposant d'autres nucléophiles aux cyclopenténones III mais nous avons été gênés par la trop grande sensibilité de ces cycles aux bases. Ainsi l'utilisation de la soude, potasse alcoolique ou glycolique ne permet pas l'obtention de produits bien définis. Seule l'action d'une solution de t-butyrate de potassium dans le DMSO sur la méthyl-5 chloro-5 cyclopenténone donne la méthyl-5 cyclopentène-2 ol-5 one avec un faible rendement.

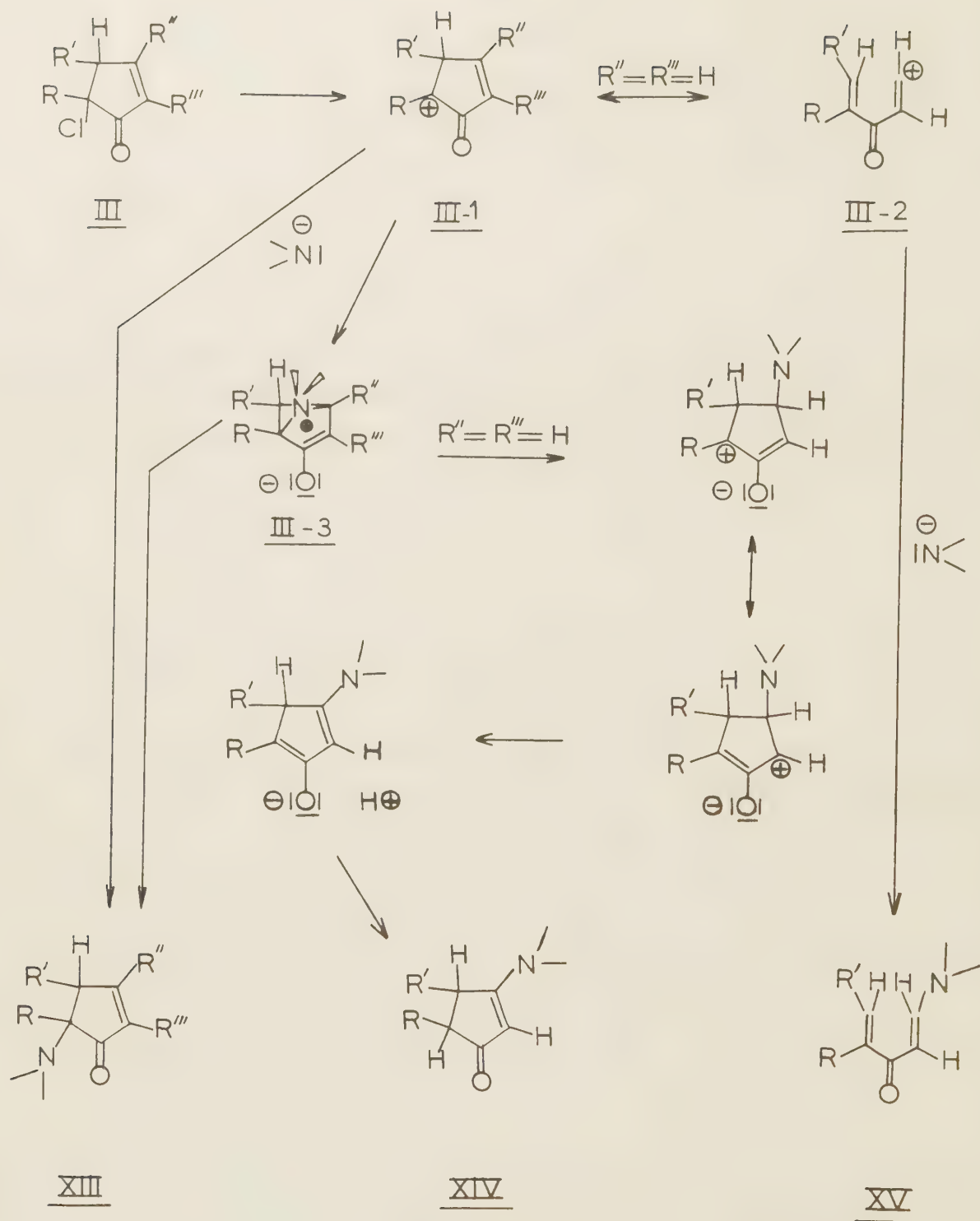


Cette cyclopenténolone est caractérisée par ses paramètres R.M.N. :
 $\delta_{\text{H}_2} = 6,08 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{OH}} = 4,81 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{H}_3} = 7,63 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_3} = 1,26 \text{ ppm}$
 $J_{\text{H}_4\text{H}_{4'}} = 19 \text{ Hz}$; $J_{\text{H}_3\text{H}_4} \simeq J_{\text{H}_3\text{H}_{4'}} = 2,8 \text{ Hz}$; $J_{\text{H}_2\text{H}_4} \simeq J_{\text{H}_2\text{H}_{4'}} = 2 \text{ Hz}$.

c - Mécanisme réactionnel

La réaction d'amination des chloro-5 cyclopenténones par les amines secondaires pourrait s'expliquer en invoquant un processus initial de dissociation de la liaison C-Cl. Le carbocation III-1 ainsi formé peut conduire directement à l'amino-cétone cyclique XIII ou se réarranger en III-2 pour donner ensuite l'amine linéaire XV.

Le système cyclocarbonium se comporte comme si les sommets 3 et 5 du cycle présentent une déficience électronique. Il n'est donc pas déraisonnable de supposer que l'attaque de III-1 par l'amine se fasse par l'intermédiaire d'un ion ponté III-3 qui pourrait se stabiliser en XIII et XIV par prototropie entre les positions 3 et 5 du cycle.



Mécanisme réactionnel de l'action des amines sur les chloro-5 cyclopenténones.

Le fait que trois produits soient susceptibles de se former au cours de cette réaction implique deux réarrangements possibles pour le carbocation III-1 et on peut admettre que l'attaque nucléophile est de type SN_1 . De même la polymérisation qui intervient lorsque $R = H$ pourrait être la conséquence de l'apparition d'un ion III-1 peu stable. Cependant un certain nombre de données sont en contradiction avec cette hypothèse ; il en est ainsi des effets stériques. En effet le réarrangement de III-1 en III-2 est favorisé si on utilise une amine secondaire encombrée (c'est le cas lorsque l'on passe de la diméthyl à la diéthylamine). D'autre part si R'' est un groupement alkyle, la formation des carbocations III-2 et III-3 est inhibée et on n'observe jamais la présence de XIV et XV dans le milieu réactionnel. Ceci pourrait d'ailleurs laisser supposer que l'amino-5 cyclopentènone XIII résulte de l'attaque directe de l'amine sur III-1 tout au moins lorsque $R'' = CH_3$. Ces quelques faits militeraient donc en faveur d'un mécanisme SN_2 . Cependant ces données sont de type thermodynamique et seule l'étude cinétique pourrait nous amener à conclure. Nous avons donc tenté de déterminer l'ordre de ces réactions en étudiant la vitesse de disparition de la chloro-5 cyclopentènone III. Malheureusement, la réaction d'amination est trop rapide (même à $-40^\circ C$) pour pouvoir effectuer des mesures par R.M.N. Nous avons tenté de mesurer la vitesse de réaction dans la sonde du spectrographe en utilisant un dispositif d'introduction directe des réactifs dans le tube R.M.N. (171), mais la trop faible solubilité du chlorhydrate d'amine à basse température dans les solvants organiques habituels provoque une hétérogénéité du champ magnétique qui ne nous a pas permis d'obtenir des résultats significatifs.

d - Activité pharmacodynamique des amino-5 cyclopenténones

Ces amines présentent une structure qui les rend susceptibles d'exercer une activité pharmacodynamique. Des déterminations d'activité pharmacodynamique ont été réalisées sur les amines XIII a, b, h, i. Les études ont porté sur le système nerveux central des souris. Les tests effectués concernent particulièrement la motilité spontanée de la souris, la potentialisation

.../...

d'une dose inactive de mébubartital, ainsi que l'antagonisme du ptosis réserpinique et l'antagonisme de l'hypothermie réserpinique. Toutes ces opérations ont été réalisées au Centre Européen de Recherches Médicales MAUVERNAY (CERM). Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant. Les amines XIII étudiées ne présentent aucune activité particulière sauf XIII a qui accroît l'hypothermie de la réserpine et XIII a est probablement hypothermisant par lui-même.

Produits Etudes	<u>XIII b</u>		<u>XIII a</u>		<u>XIII h</u>		<u>XIII i</u>	
	Doses mg/kg	Résultats	Doses mg/kg	Résultats	Doses mg/kg	Résultats	Doses mg/kg	Résultats
Motilité (souris) P.O.	100	↑ 10,1	100	↓ 11,2	100	↑ 9,6	100	↓ 30,8
Potentialisation des barbituriques P.O.	100	0	100	0	100	0	100	0
Ptosis réserpinique I.P.	40	↓ 4	40	↓ 2,6	40	↓ 4,5	40	↓ 7,4
Antagonisme de l'hypothermie à la réserpine P.O.	40	inactif	40	inactif potentia- lisation	40	inactif	40	inactif

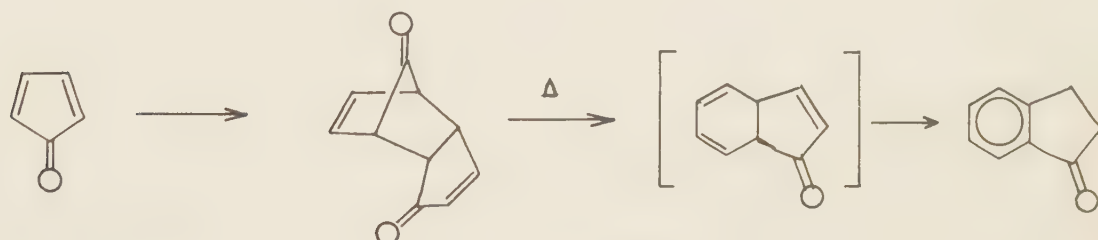
ETUDE SUR LE SYSTEME NERVEUX CENTRAL DES SOURIS

322 - Action des amines tertiaires sur les dihalogéno-4,5 cyclopenténones

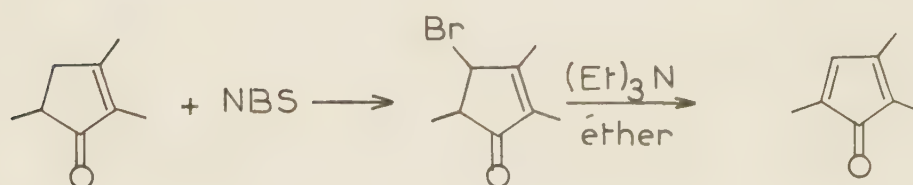
Nous venons de montrer que l'action des bases et en particulier des amines sur les chloro-5 cyclopenténones n'est pas de nature à provoquer l'élimination de HCl. Par contre, les dihalogéno-4,5 cyclopenténones perdent aisément HCl ou HBr en présence de triéthylamine et les cyclopentadiénones halogénées obtenues se dimérisent immédiatement en tétrahydro-3a, 4, 7, 7a méthano-4,7 indènediones-1,8 dihalogénées XVI.

.../...

La chimie des cyclopentadiénones est maintenant bien connue (170, 172). Seules les cyclopentadiénones fortement substituées par des groupes alkyles ou aryles sont susceptibles d'exister sous forme monomère. Ces composés sont d'excellents diènes et ils se dimérisent suivant une réaction de type DIELS et ALDER. Contrairement aux cyclopentadiènes, les dimères des cyclopentadiénones ne subissent pas de réaction rétro DIELS-ALDER par chauffage. Dans ce cas, ils perdent une molécule de CO en donnant des indanones.



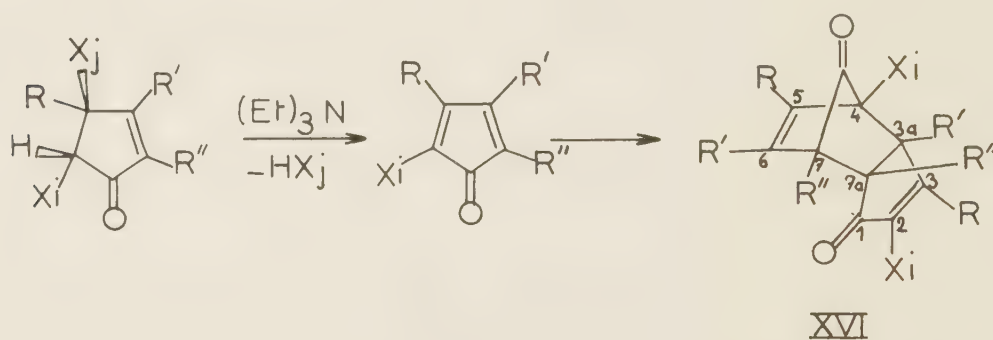
Les cyclopentadiénones (ou leurs dimères) se préparent généralement à partir des cyclopenténones ou de leurs acétals. Ainsi l'action du N-bromosuccimide sur ces cycles en présence de promoteurs radicalaires permet la synthèse de bromo-4 cyclopenténones (173), et on élimine HBr au moyen de la triéthylamine (170, 174).



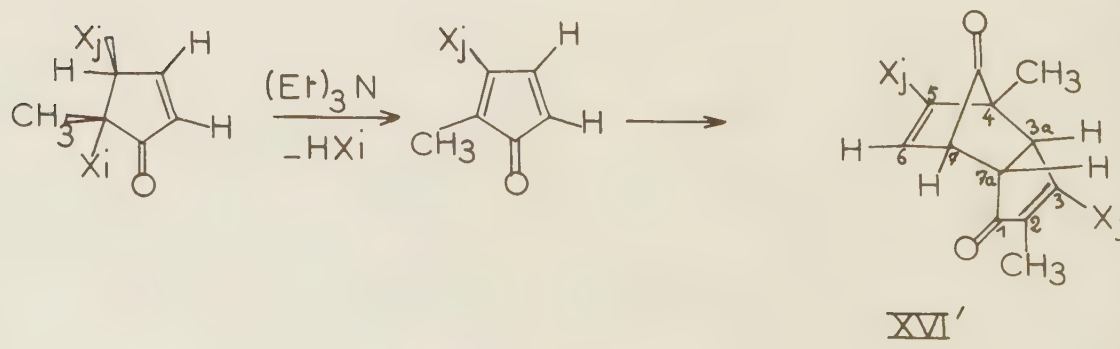
On prépare ainsi des halogénocyclopentadiénones par élimination d'hydracide à partir des polyhalogénocyclopenténones en milieu basique (175, 176). Les cyclopentadiénones ont une grande importance synthétique et sont très utilisées dans les réactions de DIELS et ALDER. Les dimères halogénés sont des précurseurs de cubanes accessibles par la méthode de EATON et COLE (177).

a - Résultats

Les dihalogéno-4,5 cyclopenténones qui possèdent au moins un hydrogène en position 5 perdent très aisément une molécule d'hydracide en présence de triéthylamine à -50°C et donnent des dimères de cyclopentadiénones XVI possédant la configuration endo. La structure de ces composés a été établie par R.M.N. et I.R. Les valeurs de ces différents paramètres sont rassemblées respectivement dans les tableaux 34, 35 et 42. Les rendements de formation, points de fusion et résultats de la microanalyse élémentaire sont rassemblés respectivement dans les tableaux 14 et 21.



Le sens de l'élimination est toujours conforme à ce schéma et, confirme les observations de différents auteurs (169 - 170). L'atome d'hydrogène situé en α du carbonyle possède une grande mobilité, qui se manifeste notamment en présence de nucléophiles. Ainsi, lorsque $R = H$, il est théoriquement possible d'éliminer HX_i . En fait on n'observe jamais de compétition entre les deux possibilités d'élimination et il y a toujours départ de HX_j . Nous n'avons relevé qu'une seule exception à cette règle lorsque la position α est substituée par un méthyle et si $R = H$.



.../...

Cependant le très faible rendement obtenu pour XVI' ($\approx 10\%$) met en évidence la difficulté d'une telle élimination. Dans ce cas, il est probable que l'hydrogène situé en β du carbonyle est rendu suffisamment mobile par la présence de l'halogène X_j . Puisque l'élimination de HX_i ne s'effectue que lorsque l'enlèvement de HX_j est impossible pour des raisons structurales, nous avons pensé à utiliser cette propriété pour déterminer les positions relatives du chlore et du brome sur les chloro, bromo-4 ou 5 cyclopenténones III'Ab et III'Bb (cf. chapitre 2, § 23). En opposant ces composés à la triéthylamine, on obtient des dimères XVI qui ne contiennent que du brome comme on constate par étude des spectres R.M.N. et par microanalyse élémentaire). En conséquence, nous pouvons affirmer que les cyclopenténones III'Ab, III'Bb sont substituées par un atome de chlore et de brome en position 4 et 5 respectivement. L'intérêt de notre méthode réside dans sa généralité car les dihalogéno-4,5 cyclopenténones diversement substituées peuvent être préparées avec de bons rendements (cf. chapitre 2, § 22, et chapitre 3 § 33)

b - Détermination de la configuration des produits obtenus par spectroscopie

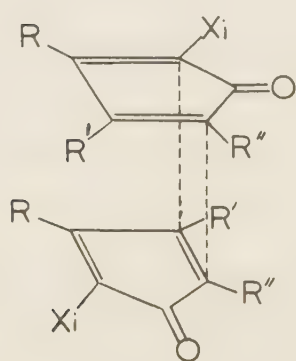
L'absorption dans l'Infra-Rouge des tricycles 'XVI' a été assez peu étudiée, aussi est-il difficile d'extraire des informations structurales précises par cette technique. Les fréquences d'absorption des principaux vibreurs sont néanmoins en accord avec celles indiquées dans la littérature (169, 172) (cf. tableau 42) pour des composés voisins.

La résonance magnétique nucléaire permet, dans une certaine mesure, d'établir la configuration de ces composés. L'examen des spectres R.M.N. indique sans ambiguïté que l'attaque du diène s'effectue toujours sur la double liaison du diénophile non substituée par un halogène. Par ailleurs, l'étude des constantes de couplage montre que ces tricycles adoptent la configuration endo. Ainsi la valeur des couplages J_{33a} , J_{3a7a} , J_{77a} (cf. tableau 35)

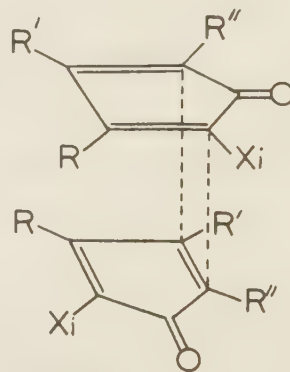
.../...

respectivement de l'ordre de 3 Hz, 6,5 Hz, 4,7 Hz (178) et l'existence de couplages W ($J_{3a-6} = 0,45$ Hz, $J_{67a} \simeq 0,4$ Hz) suggèrent ce type de configuration. Les valeurs des autres constantes de couplages $J_{56} \simeq 7$ Hz, $J_{67} \simeq 4$ Hz, $J_{65} \simeq 1,75$ Hz et $J_{2'3a} = 1,75$ Hz sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature pour ce type de composés. L'examen des spectres RMN ne nous a pas permis de mettre en évidence l'isomère exo. Il n'est pas impossible cependant que celui-ci soit présent en petites quantités.

Il faut noter que la dimérisation peut s'effectuer selon deux dispositions et conduire aux isomères A et B.



A



B

Nous espérons pouvoir résoudre cette question par la pyrolyse des dimères en indanones. En effet, l'analyse R.M.N. de ces composés aurait été susceptible d'apporter des précisions à ce sujet. Malheureusement, le chauffage des composés XVI conduit à des goudrons non identifiabiles. Par ailleurs, nous avons tenté d'utiliser les effets des sels de Terres Rares (en particulier $\text{Eu}(\text{DPM})_3$) mais la présence de deux centres de complexation ne permet pas de donner une réponse univoque.

.../...

Il semble cependant que le composé XVI e existe sous la configuration A (et non B). Ainsi nous pouvons dire que $J_{3,3a}(\text{XVI e}) = 0,95 \text{ Hz}$ puisque $J_{3,3a}(\text{XVI d}) = 0,95 \text{ Hz}$ et par conséquent $J_{3,7a}(\text{XVI e}) = 0,35 \text{ Hz}$. En tenant compte de la multiplicité des raies, nous déduisons que le proton (de XVI e) couplé avec 3' par 0,35 Hz occupe la position 7a et non 3a ; il en résulte que XVI e possède très probablement la configuration A. Un raisonnement semblable peut être appliqué à XVI' et permet de lui préférer la configuration indiquée dans le schéma réactionnel. Il faut noter que la considération des couplages W n'est pas suffisante pour résoudre ce problème sans ambiguïté car J_{7a6} et J_{3a6} sont de même ordre de grandeur ($\approx 0,4 \text{ Hz}$).

Nous avons montré qu'en présence d'amines les chloro-5 cyclopentènonnes sont susceptibles de subir une décyclisation ; il est néanmoins possible d'obtenir les amino-5 cyclopentènonnes avec de bons rendements et à un état de pureté satisfaisant (cf. partie expérimentale). Par ailleurs nous avons mis en évidence la formation d'énamino-3 cyclopentènonnes au cours de cette réaction. Le mécanisme de ces réactions est délicat à préciser par suite de la grande réactivité des chloro-5 cyclopentènonnes vis à vis des amines. Avec les cyclopentènonnes monohalogénées nous n'avons jamais pu mettre en évidence les produits résultant d'une réaction d'élimination de HCl, mais les dihalogéno-4,5 cyclopentènonnes perdent très aisément une molécule d'hydracide en présence de triéthylamine. Les cyclopentadiènonnes halogénées ainsi obtenues se dimérisent aisément en tétrahydro-3a, 4, 7, 7a méthano-4,7 indènediones précurseurs de cubanes. Par ailleurs, il a été possible de préciser par R.M.N. la configuration présentée par certains de ces dimères.

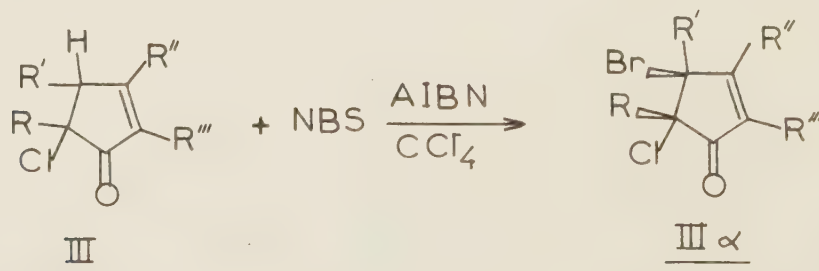
.../...

33 - BROMATION

331 - Substitution radicalaire au moyen du N-bromosuccinimide

L'élimination d'une molécule d'hydracide sur les halogénocyclopenténones (cf. § 32) ne s'effectue dans de bonnes conditions que si la position 5 est au moins substituée par un hydrogène et si un halogène se trouve en position 4. La synthèse des cyclopentadiénones se trouve donc liée à la préparation des halogéno-4 cyclopenténones. Dans cet ordre d'idée, HARPER et Coll. ont opposé le NBS en présence de catalyseurs à la cyclopenténone et ils ont observé la formation de la bromo-4 cyclopenténone. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'appliquer cette réaction aux chloro-5 cyclopenténones III ; en effet les bromo-4 chloro-5 cyclopenténones susceptibles de se former au cours de cette réaction complètent particulièrement bien la série des dihalogéno-4,5 cyclopenténones III' obtenues lors de l'acylation des alcynes par les chlorures d'acides α -éthyléniques β -halogénés I' (cf. chapitre 1 : le fragment insaturé des cyclopenténones III' provient du chlorure d'acide, contrairement aux cyclopenténones dihalogénées III).

L'analyse des mélanges réactionnels obtenus au cours de la bromation radicalaire de III par le NBS en présence de α,α' -azoisobutyronitrile (AIBN), montre la formation de bromo-4 chloro-5 cyclopenténones III α



Nous avons rassemblé les constantes physiques, indices de rétention chromatographique et rendements de formation de ces cyclopenténones dans le tableau 15 . Les résultats de la microanalyse élémentaire figurent dans le tableau 22. La configuration de ces

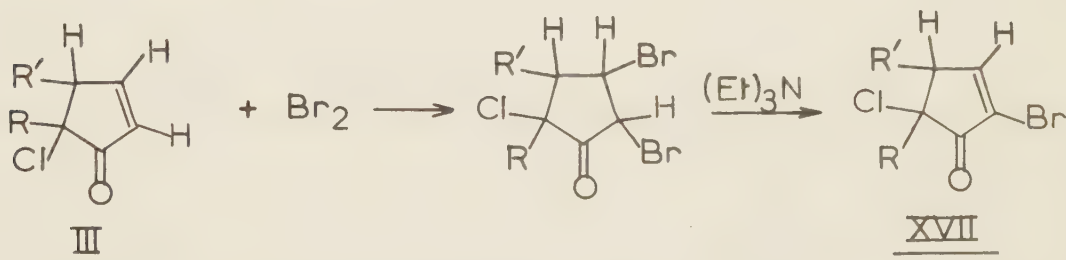
.../...

composés a été déterminée par R.M.N. (cf. tableaux 24 et 25) et il faut noter que les deux halogènes adoptent préférentiellement une position relative trans. Cet effet stérique se retrouve lors de l'action du NBS sur III lorsque $R' = \text{alkyle}$; dans ce cas les rendements sont médiocres. Ainsi lorsque $R' = \text{CH}_3$, $R = R'' = R''' = \text{H}$, on obtient la méthyl-4 bromo-4 chloro-5 cyclopentènone (rendement $\approx 20 \%$) que nous n'avons pas pu isoler ; par contre l'action de la triéthylamine sur le mélange réactionnel brut fournit le dimère de la cyclopentadiénone (XVI e : cf. chap. 3 § 322) avec un bon rendement. L'halogénéation est relativement sélective, bien que des traces d'autres composés halogénés sur les chaines R'' et R''' puissent être présentes.

332 - Halogénéation par le brome

Les méthodes précédentes nous ont permis d'obtenir une série relativement bien diversifiée de dihalogénocyclopentènone. Pour compléter cette gamme, il nous a paru intéressant de synthétiser des bromo-2 chloro-5 cyclopentènone XVII possédant un halogène vinylique.

Cette préparation s'effectue sans difficulté par l'intermédiaire des réactions suivantes



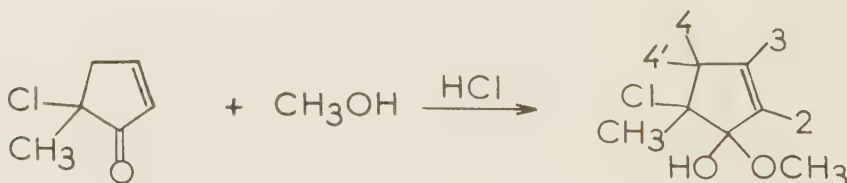
Comme nous l'avons montré, la triéthylamine ne provoque pas l'élimination des halogènes en α du carbonyle et XVII est obtenu dans de bonnes conditions de rendement et de pureté. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 15 (constantes physiques, indices de rétention chromatographique, rendements) et 22 (microanalyse élémentaire). Les paramètres R.M.N. (δ et J) des composés XVII figurent dans le tableau 36 . Les cyclopentènone III sont susceptibles d'exister sous deux configurations (cis et trans). L'addition du brome est effectuée sur un mélange de ces deux diastéréoisomères et le mélange réactionnel obtenu après action de $(\text{Et})_3\text{N}$ est constitué par le même mélange cis, trans de cyclopentènone XVII.

34 - ACÉTALISATION DES CHLORO-5 CYCLOPENTENONES III

L'action des magnésiens sur l'halogène des cyclopenténones halogénées ou la formation d'organomagnésien des cyclopenténones elles-mêmes est gênée par la présence du groupe carbonyle. Pour pouvoir appliquer ces réactions dans la série des produits naturels à cycles pentagonaux, il est nécessaire de bloquer la fonction carbonyle. En ce sens, l'étude de l'acétalisation des mono ou dihalogénocyclopenténones est très importante. Nous verrons que si l'acétalisation des chloro-5 cyclopenténones III est réalisable, cette réaction souffre cependant de nombreuses limitations. Les composés III sont très réactifs et en outre ils sont très sensibles à la chaleur. Nous avons donc du bannir toute technique nécessitant un chauffage prolongé et nous limiter à des réactions s'effectuant à température ambiante.

341 - Addition de méthanol catalysée par HCl

Les cyclopenténones III ne réagissent pas en général avec le méthanol dans ces conditions. Nous avons cependant pu mettre en évidence la formation de l'hémiacétal dans le cas particulier de la méthyl-5 chloro-5 cyclopenténone.



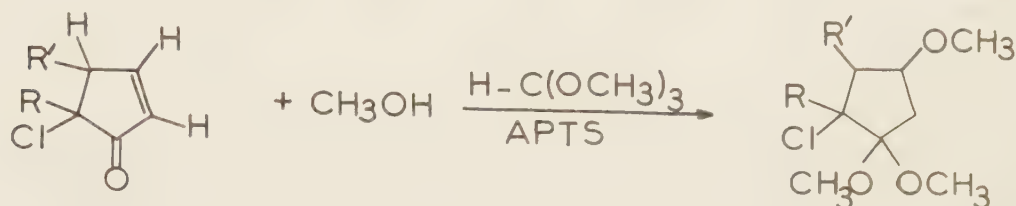
Cet hémiacétal est caractérisé par ces paramètres R.M.N. : $\delta_2 = 6,01$ ppm ; $\delta_3 = 7,75$ ppm ; $\delta_4 = 2,80$; $\delta_{4'} = 2,65$; $\delta_{CH_3} = 1,25$ ppm ; $\delta_{OCH_3} = 3,12$ ppm ; $J_{23} = 6,3$ Hz ; $J_{24} = 2,2$; $^3J_{24'} = 2,2$; $J_{34} = 2,7$; $J_{34'} = 2,9$; $J_{44'} = 19,4$ Hz.

Par ailleurs, l'hémiacétal ainsi formé (rendement ≈ 20 %) est très délicat à purifier car son point d'ébullition est très proche de celui de la cétone de départ.

.../...

342 - Addition du méthanol en présence d'orthoformiate de méthyle catalysée par l'acide p-toluènesulfonique

Dans ce cas, la réaction d'acétalisation s'effectue bien mais elle s'accompagne de l'addition du méthanol sur la double liaison.



Ainsi, le chloro-5 triméthoxycyclopentane se forme dans de bonnes conditions lorsque $R = H$; $R' = CH_3$ (rendement 80 %).

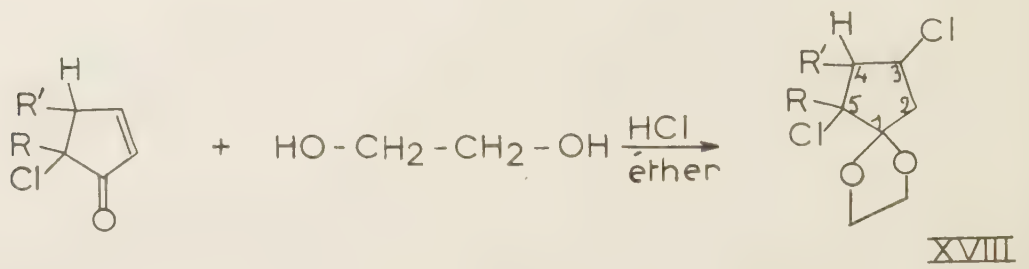
Le chloro-5 triméthoxy-1,1,3 cyclopentane est identifié par RMN et nous donnons les constantes physiques du mélange de ses diastéréoisomères : $Eb^\circ c/mmHg$: 80/0,9 ; $n_D^{20} = 1,4575$; $d_{20}^4 = 1,109$; $R_M \text{ théo.} = 51,36$; $R_M \text{ exp.} = 51,44$.

Par ailleurs, l'hydrolyse acide de cet acétal régénère la cyclopenténone de départ. La pyrolyse de ces composés, susceptible de fournir théoriquement des méthoxycyclopentadiènes, ne permet pas de préparer des composés bien définis. L'utilisation des chloro-5 cyclopenténones substituées par $R = CH_3$, $R' = H$ ou $R = R' = CH_3$ ne permet pas la préparation des triméthoxycyclopentanes. Dans ce cas en effet, la température du milieu réactionnel augmente jusqu'à 30-35°C et on observe une résinification assez rapide du mélange réactionnel. Nous avons tenté d'effectuer la réaction dans des conditions plus douces (à 0°C), mais sans résultat car à cette température la chloro-5 cyclopenténone ne réagit pas.

.../...

243 - Addition du glycol en présence de HCl en excès dans l'éther

L'acétalisation des chloro-5 cyclopenténones III par le glycol ne s'effectue dans de bonnes conditions qu'en présence de HCl gazeux en excès. L'analyse des mélanges réactionnels obtenus montre la formation du dioxolane de la dichloro-3,5 cyclopentanone.



Il y a préalablement addition d'une molécule de HCl sur la double liaison, suivie de l'addition du glycol sur le carbonyle. Il faut noter que ces composés régénèrent la chloro-5 cyclopenténone de départ par hydrolyse acide, et nous n'avons pas pu mettre en évidence la dichloro-3,5 cyclopentanone lors de cette hydrolyse. Les composés XVIII sont obtenus avec de bons rendements et à un état de pureté satisfaisant.

Nous avons rassemblé dans le tableau 16 les constantes physiques, rendements de formation et pourcentages des divers diastéréoisomères formés et dans le tableau 23 les résultats de la microanalyse élémentaire. La structure de ces composés a été déterminée par RMN et nous indiquons les paramètres δ (ppm) et J(Hz) dans les tableaux 37 et 37a.

Nous avons effectué la séparation des diastéréoisomères par chromatographie en phase vapeur (cf. partie expérimentale). Nous avons ainsi isolé les dérivés cis XVIIIa-2 et trans XVIIIa-1 (R = CH₃ et R' = H) mais il faut noter que la séparation de ces stéréoisomères n'est pas toujours possible. Ainsi lorsque R = H, R' = CH₃ on observe la formation de trois diastéréoisomères ; dans ce cas on isole XVIIIb-1 du couple XVIIIb-2, XVIIIb-3. Par ailleurs lorsque R = R' = CH₃, deux isomères XVIIIc-1 et XVIIIc-2 sont susceptibles de se former que nous n'avons pu séparer par chromatographie. Dans ce cas, il n'a pas été

.../...

possible de mettre en évidence la formation de l'un ou des deux autres isomères possibles. Cependant leur présence en faible quantité ne doit pas être exclue.

- Structure des différents diastéréoisomères

L'analyse par R.M.N. des diverses configurations est extrêmement délicate car elle est liée à la connaissance des conformations adoptées par ces cycles (179 b). Par ailleurs, il est connu que la dépendance angulaire du couplage 3J ne suffit pas toujours à expliquer la valeur des constantes mesurées. Ainsi par exemple la présence de substituants attracteurs est susceptible de provoquer des variations assez importantes du couplage 3J .

Nous proposons cependant une structure pour ces divers isomères. Il faut noter que notre analyse repose sur deux hypothèses : nous avons en effet supposé que la réaction d'acétalisation ne modifie pas les pourcentages des diastéréoisomères initialement présents pour les chloro-5 cyclopenténones. Cette hypothèse nous semble justifiée dans la mesure où nous retrouvons effectivement ces pourcentages en fin de réaction (cf. tableau ci-dessous). Ce comportement avait été signalé dans le cas de la réduction des chlorocyclopenténones en chlorocyclopenténols par les organolithiens (chap. 3 § 31).

La stéréospécificité de cette réaction est confirmée par l'hydrolyse acide des composés XVIII qui régénère un mélange cis-trans de chloro-5 cyclopenténones de composition identique à celle initialement présente.

Par ailleurs, l'analyse des spectres R.M.N. des chloro-5 cyclopenténones a montré que le proton situé en trans par rapport au chlore est toujours plus déplacé vers les champs faibles que le proton situé en cis (130). Un comportement semblable est également observé sur les halogénocyclopentanes (179 b, 180) et nous admettons que cette observation est valable pour les cycles XVIII.

.../...

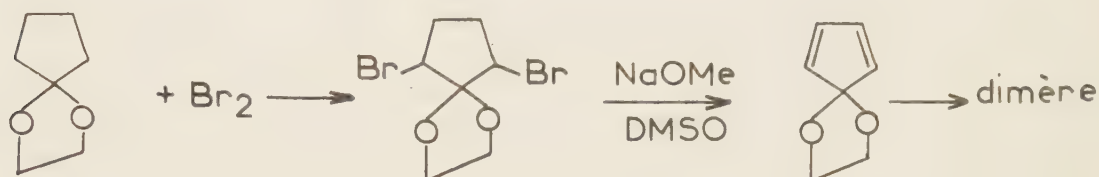
R	R'	chloro-5 cyclopentènone	XVIII	chloro-5 cyclopentènone régénérée
		% diastéréoisomères	% diastéréoisomères	% diastéréoisomères
H	CH ₃	Trans 75 % Cis 25 %	<u>XVIII b-1</u> : 50 % <u>XVIII b-2</u> : 25 % <u>XVIII b-3</u> : 25 %	Trans 75 % Cis 25 %
CH ₃	CH ₃	Trans 60 % Cis 40 %	<u>XVIII c-1</u> : 60 % <u>XVIII c-2</u> : 40 %	Trans 60 % Cis 40 %

Compte tenu de ces hypothèses, on doit admettre que XVIIIc-1 possède la configuration trans au niveau des carbones 4 et 5. Les valeurs des constantes de couplage pour XVIIIc-1 (cf. tableau 37a) montrent que la seule configuration possible pour XVIIIc-1 est cis-3,4 trans4,5. Si nous comparons maintenant les paramètres R.M.N. de XVIIIc-1 à ceux de XVIIIa-1 (cf. tableaux 37 et 37a), on s'aperçoit que $\delta_{2(a \text{ et } b)} = 2,85 \text{ ppm}$ et $2,1 \text{ ppm}$, $J_{2a2b} = 15,1 \text{ Hz}$, $J_{23(a \text{ et } b)} = 10$ et $4,5 \text{ Hz}$. Il semblerait donc que l'isomère XVIIIa-1 soit le trans-3,5. En conséquence, il faut admettre que XVIIIa-2 possède la configuration cis. De même l'examen des constantes de couplage pour le dérivé XVIIIc-2 indiquerait la configuration cis-3,4 cis 4,5. Compte tenu de notre hypothèse et des valeurs de couplages observées, il est probable que le composé XVIII b-1 présent à 50 % adopte la configuration cis-3,4 trans-4,5. Nous ne donnons pas les configurations de XVIIIb-2 et XVIIIb-3 car nous n'avons pas pu mesurer tous les couplages (un certain nombre de raies sont en effet confondues avec celles du cycle dioxolane. On note d'autre part l'existence de couplages à longue distance sur ces composés. Ces couplages $^4J_{2(a \text{ ou } b)4}$ et $^4J_{2(a \text{ ou } b)R'}$ = 0,4 ou 0,5 Hz ne sont pas d'un grand secours pour la détermination des configurations. En effet, ces couplages 4J existent aussi bien entre protons équatoriaux qu'entre proton axial et proton équatorial et la différence $^4J_{ee} - ^4J_{ae}$ n'est pas suffisante pour que l'on puisse en déduire des informations significatives.

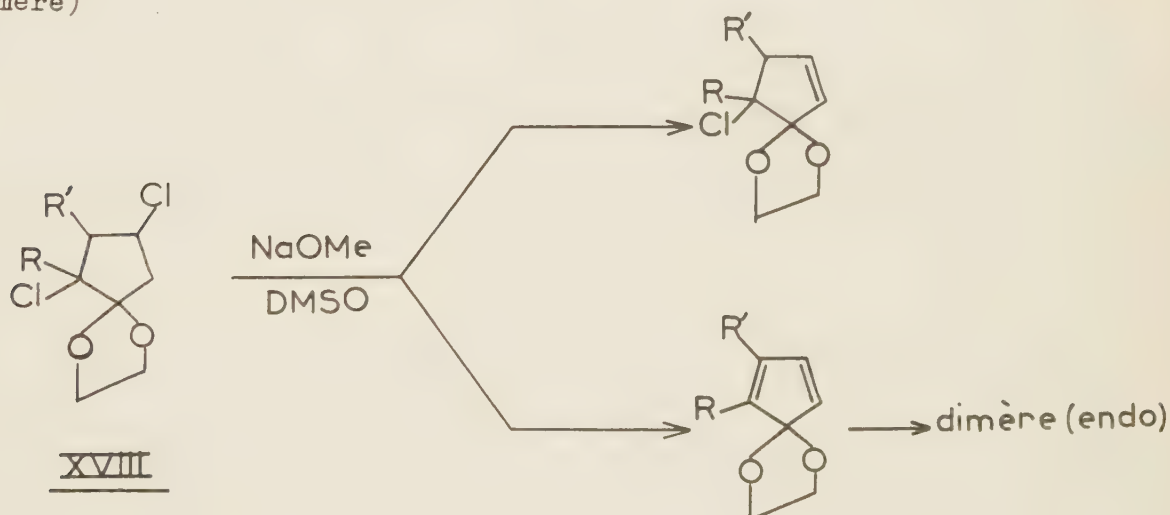
.../...

- Action des bases sur les acétals XVIII

Un certain nombre d'acétals analogues aux composés XVIII ont déjà été préparés par action du brome sur les acétals de cyclopentanones (169, 170). L'acétal dibromé ainsi obtenu est traité par une solution de NaOMe dans le DMSO. On observe alors une double déshydrohalogénéation avec formation du dimère de l'acétal de cyclopentadiénone.

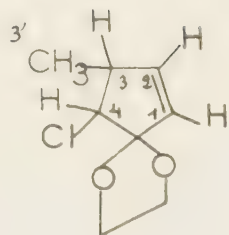


Nous avons tenté d'appliquer ces réactions aux acétals XVIII. Ainsi en présence de méthylate, on observe suivant les cas, soit la simple déshydrohalogénéation conduisant à l'acétal de la chloro-5 cyclopentènone, soit la double déshydrohalogénéation (formation du dimère)



Lorsque $R = H$, $R' = CH_3$ on obtient uniquement l'acétal de chloro-5 cyclopentènone (rendement 15 %) caractérisée par ses paramètres R.M.N.

.../...



$$\delta_1 = 5,83 \text{ ppm} ; \delta_2 = 5,60 ; \delta_3 = 2,73 ; \delta_4 = 3,64$$

$$\delta_{3'} = 1,15 ; J_{12} = 6,2 \text{ Hz} ; J_{13} = 1,5 \text{ Hz} ; J_{23} = 2,2 \text{ Hz}$$

$$J_{34} = 6,8 \text{ Hz} .$$

Par contre lorsque $R = \text{CH}_3$ et $R' = \text{H}$, l'acétal de la cyclopenténone ne se forme pas et dans ce cas on isole le dimère de l'acétal de cyclopentadiénone (rendement = 5 %).

Nous avons montré que l'acétalisation des chloro-5 cyclopenténones ne s'effectue qu'à la condition de saturer la double liaison par l'acide chlorhydrique. Les acétals dihalogénés XVIII ainsi obtenus sont susceptibles de fournir les acétals de chloro-5 cyclopenténones, en présence de méthylate de sodium et nous espérons pouvoir utiliser ces composés comme intermédiaires dans la synthèse de produits naturels.

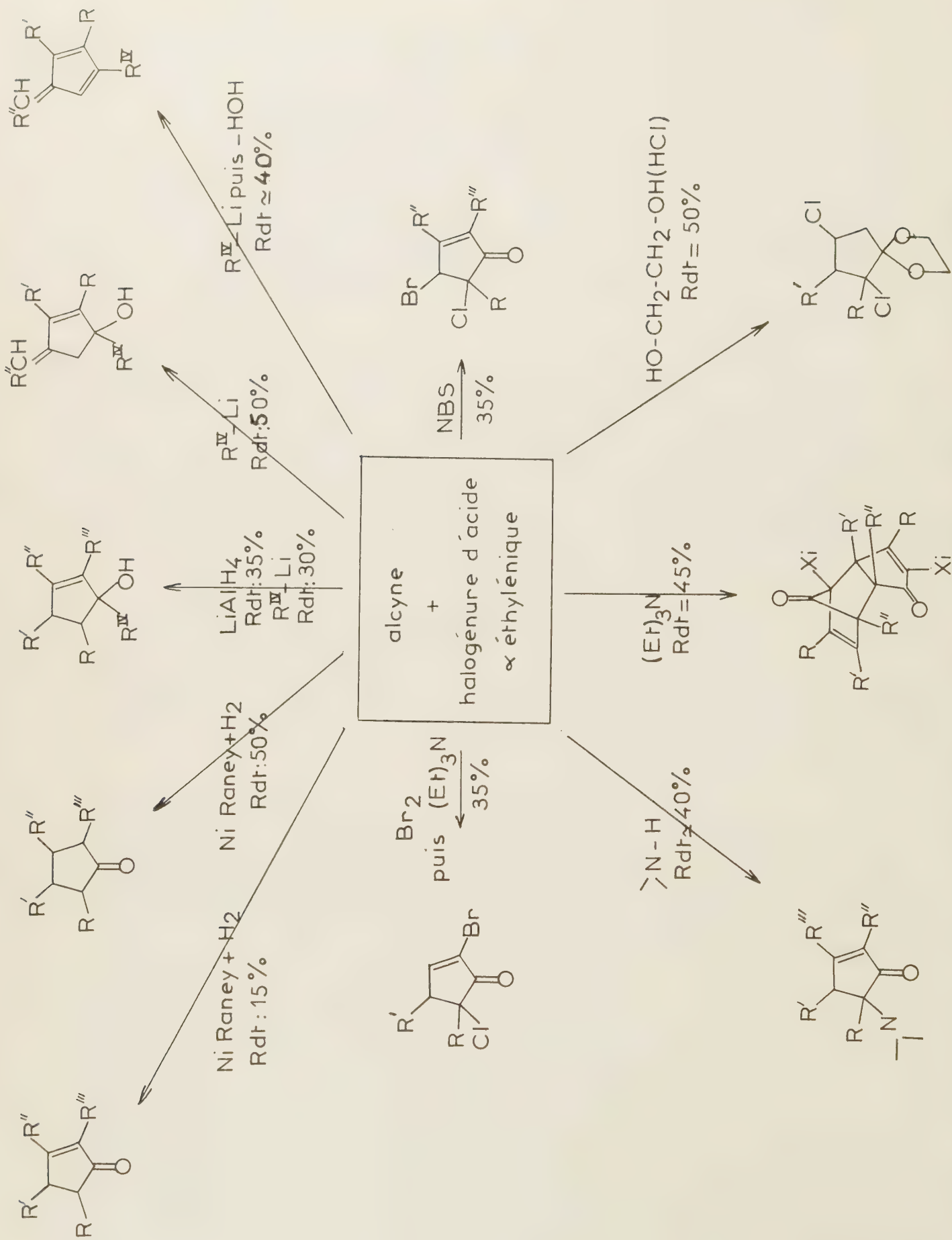
CONCLUSION

La réactivité des diverses cyclopenténones III, III', IV préparées lors de l'acylation des alcyne est intéressante du point de vue synthétique car il est possible d'obtenir divers motifs cyclopentényliques et cyclopenténiques. C'est ainsi que l'hydrogénation et la réduction de ces cycles permettent le passage aux cétones saturées et insaturées, aux alcools saturés, aux alcools insaturés halogénés et aux alkylidène-4 cyclopenténols qui se déshydratent en fulvènes. De même, l'action du brome conduit aux cyclopenténones dihalogénées IIIa et XVII difficilement accessibles par la réaction directe d'acylation des alcyne.

Par ailleurs, le comportement des chloro-5 cyclopenténones III vis à vis des amines présente un intérêt théorique du fait des transpositions mises en évidence. Néanmoins, il est possible d'obtenir les amino-5 cyclopenténones résultant de la substitution du chlore avec de bons rendements. Par contre les dihalogéno-4,5 cyclopenténones subissent aisément l'élimination d'acide en présence de $(Et)_3N$ et cette réaction constitue une excellente voie d'accès aux tricycles XVI précurseurs de cubanes.

L'acétalisation des cyclopenténones est très délicate à réaliser. Nous avons cependant montré que l'action du glycol en présence de HCl conduit, dans de bonnes conditions, aux acétals saturés XVIII et ces composés sont susceptibles d'être utilisés ultérieurement pour préparer des produits naturels.

Nous étudions actuellement le comportement des chloro-5 cyclopenténones vis à vis de divers diènes. Il faut noter que ces cycles sont d'excellents diénophiles. Ainsi, les cyclopenténones halogénées s'additionnent aux aminopropénethiones pour conduire, dans de bonnes conditions, aux adduits correspondants (181).



Différents cycles obtenus (en deux étapes) à partir d'un alcyne et d'un chlorure d'acide α -éthylénique.

C O N C L U S I O N

Au cours des acylations de systèmes éthyléniques ou aromatiques selon FRIEDEL-CRAFTS, de nombreux auteurs ont mis en évidence des réactions de cyclisation des carbocations intermédiaires. On obtient ainsi très aisément des cyclopenténones par action de l'APP sur les acides γ ou δ -éthyléniques (68 à 72), sur les γ ou δ -lactones (73 à 78) et sur les esters d'acides α -éthyléniques (80, 81, 82). De même, l'acylation des alcènes par les acides α -éthyléniques en présence d'APP conduit aux cyclopenténones (85). Les alcynes ont un comportement analogue en présence de chlorures d'acides α -éthyléniques et d'halogénures d'aluminium. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir dans de bonnes conditions des halogéno-5 cyclopenténones, des dihalogéno-4,5 cyclopenténones et des alkylidène-4 cyclopenténones. En possession d'un nombre suffisamment important de données expérimentales nous avons présenté et discuté un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation des divers composés cycliques et linéaires. Certains points sont encore spéculatifs et nous avons l'intention d'entreprendre une étude approfondie et quantitative par R.M.N.

Nous avons enfin tenté de mettre en évidence les principales propriétés chimiques de ces cyclopenténones et nous avons décrit la synthèse de divers motifs cyclopentaniques et cyclopentényliques.

B I B L I O G R A P H I E

	<u>Pages</u>
1 - A. CORNILLOT et R. ALQUIER C.R. Acad. Sci. 1935, 201, p. 837 -	3
2 - J.W. KROEGER, F.J. SOWA et J.A. NIEUWLAND J. Org. Chem. 1936, 1, p. 163 -	3,46
3 - I.G. FARBENINDUSTRIE A.G. Brit. Pat. 461, 080 (1937) ; CA 1937, 31, 4676 - Brit. Pat. 466, 891 (1937) ; CA 1937, 31, 7887 - I.G. FARBENINDUSTRIE A.G. Germ. Pat. 642, 147 (1937) ; CA 1937, 31, 3501 - U.S. Pat. 2, 125, 393 (1938) CA 1938, 32, 7740 -	3
4 - N.K. KOTCHETKOV, A. Ya. KHORLIN et M.Y. KARPEISKII Zh. Obshch. Khim. 1956, 26, p. 595 -	3,46
5 - N.K. KOTCHETKOV Dokl. Akad. Nauk 1952, 84, p. 289 -	3
6 - L. PANIZZI Gaz. Chim. Ital. 1947, 77, p. 549 -	3
7 - J.R. CATCH, D.F. ELLIOTT, D.H. HEY et E.R.H. JONES J. Chem. Soc. 1948, p. 278 -	3
8 - N.K. KOTCHETKOV, A. Ya. KHORLIN et B.P. GOTTIKH, A.N. NESMEYANOV Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd Khim. Nauk. 1956, 555, p. 1053 -	3,20,70
9 - N.K. KOTCHETKOV, L.I. KUDRYASHOV et A.N. NESMEYANOV Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1955, p. 809 -	3
10 - A.Y. IAKUBOVICI et E.N. MERKULOVA Zh. Obshch Khim. 1946, 16, p. 55 -	4,46
11 - C.C. PRICE et J.A. PAPPALARDO J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, p. 2613 -	4
12 - C.C. PRICE et J.A. PAPPALARDO Org. Syn. 1952, 32, p. 27 -	4
13 - U. SCHMIDT et P. GRAFEN Chem. Ber. 1959, 92, p. 1177 -	4
14 - V.N. BELOV, T.A. RUDOLFI et G.Z. SHEKHTMAN Dokl. Akad. Nauk. SSR 1953, 88, p. 979 (CA 1954, 48, 9320 h) -	4

.../...

	Pag.
15 - V.N. BELOV, G.Z. SHEKHTMAN Zh. Obshch. Khim. 1953, 23, p. 1501 (CA 1954, 48, 12025 i) -	4
16 - A.L. HENNE, J.M. TEDDER J. Chem. Soc. 1953, p. 3628 -	4
17 - R.J. FERRIER et J.M. TEDDER J. Chem. Soc. 1957, p. 1435 -	4
18 - J.M. TEDDER Chem. Rev. 1955, 55, p. 787 -	4
19 - H. MARTENS et G. HOORNAERT Tetrahedron Letters 1970, p. 1821 -	4,20,39
20 - G.J. MARTIN Ann. Chim. 1959, 4, p. 541 -	4
21 - G.J. MARTIN, H. DURAND, G. DAVIAUD et M.L. MARTIN C.R. Acad. Sci. 1968, 266, p. 478 -	4
22 - G.J. MARTIN et G. DAVIAUD Bull. Soc. Chim. 1970, p. 3098 -	4,46
23 - G. DAVIAUD Thèse 3ème cycle - NANTES 1969 -	4,46
24 - G.J. MARTIN, C. RABILLER et G. MABON a) Tetrahedron Letters 1970, p. 3131 - b) Tetrahedron 1972, 28, p. 4027 - c) Bull. Soc. Chim. 1973 - sous presse -	4,21,25 21,25,39 25,58
25 - C. RABILLER Thèse 3ème cycle, NANTES 1970 -	4,21,25
25a- G. MABON Thèse 3ème cycle, NANTES 1971 -	4,25,39
26 - S.H. HARPER J. Chem. Soc. 1946, p. 812 -	5,9
27 - L. CROMBIE et S.H. HARPER J. Chem. Soc. 1950, p. 1152 -	5,9
28 - M.S. SHECHTER, N. GREEN et F.B. LAFORGE J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, p. 3165 -	5,9
29 - F.B. LAFORGE et S.B. SOLOWAY J. Amer. Chem. Soc. 1947, 69, p. 2932 -	5,9
30 - A.W. GOOS et A.A. REITER Ind. Eng. Chem. 1946, 38, p. 132 -	5
31 - N. HELLSTROM Acta Polytech. 1947, n° 2, Chem. Met. Ser. 1 (CA 1948, 42, 8446 d) -	5

- 32 - T. ENKVIST, B. ALFREDSSON et M. MERIKALLIO
Acta Chem. Scand. 1954, 8, p. 51 - 5
- 33 - V.M. DASHUNIN, M.S. TOVBINA, S.A. FRIEDMAN et V.N. BELOV
Zh. Prikl. Khim. 1962, 35, p. 2085 (CA 1963, 58, 2565 o) - 5
- 34 - G. HESSE et Klaus W.F. BOCKMANN
Ann. 1949, 563, p. 37 - 6
- 35 - G. HESSE et K. BREIG
Ann. 1955, 592, p. 120 - 6,22
- 36 - M.A. GIANTURCO et P. FRIEDEL
Tetrahedron 1963, 19, p. 2039 - 6,7
- 37 - J.N. SHOOLERY, M. VERZELE et F. ALDERWEIRELDT
Tetrahedron 1960, 9, p. 271 - 6
- 38 - J. MEHEUS, F. ALDERWEIRELDT et M. VERZELE
Bull. Soc. Chim. Belges 1964, 73, p. 268 - 6
- 39 - I.N. NAZAROV, L.D. BERGEL'SON, I.V. TORGOV et S.N. ANANCHENKO
Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk. 1953, p. 889 - 6
- 40 - H.W. WANZLICK et E. PEILER
Ber. 1956, 89, p. 1046 - 6
- 41 - J.M. CONIA et C. NEVOT
Bull. Soc. Chim. France 1959, p. 493 - 6
- 42 - J.L. KRAUS
Thèse 3ème cycle, BREST 1970 - 6
- 43 - E.W. GARBISH Jr.
J. Org. Chem. 1965, 30, p. 2109 - 6,22
- 44 - C.H. DEPUY, B.W. PONDER et F.D. FITZPATRICK
J. Org. Chem. 1964, 29, p. 3508 - 6,22
- 45 - I. Mc WATT, D. PHILLIPS et G.R. PROCTOR
J. Chem. Soc. C 1970, p. 593 - 6,70
- 46 - J.L.E. ERICKSON, J. DORSKY et W.M. EASTER
U.S., 3, 137, 731 (Cl 260, 586 juin 1964) (CA 1964, 61, 8205 b)- 6
- 46a- T.A. GEISSMANN et C.F. KOELSCH
J. Org. Chem. 1938, 3, p. 489 - 6
- 47 - C.H. DEPUY et K.L. EILERS
J. Org. Chem. 1959, 24, p. 1380 - 7
- 48 - I.J. RINKES
Rec. Trav. Chim. 1938, 57, p. 176 - 7
- 49 - K.A. OGLOBLIN et A.A. PETEKHIN
Zh. Org. Chim. 1965, 1, p. 865 (CA 1965, 63, 6873 h) - 7

- 83 - SUKH DEV
J. Indian Chem. Soc. 1956, 33, p. 703 -
- 84 - SUKH DEV
J. Indian Chem. Soc. 1957, 34, p. 169 -
- 85 - L. RAND et R.J. DOLINSKY
J. Org. Chem. 1966, 31, p. 3063 - 11,4
- 86 - N. JONES et H.T. TAYLOR
J. Chem. Soc. 1961, p. 1345 -
- 87 - G. BADDELEY, H.T. TAYLOR et W. PICKLES
J. Chem. Soc. 1953, p. 124 -
- 88 - E.A. BRAUDE et J.A. COLES
J. Chem. Soc. 1952, p. 1430 -
- 89 - I.N. NAZAROV et M. YANBIKOV
Bull. Acad. Sci. URSS 1943, p. 389 (CA 1964, 61, 8175 d) - 2
- 90 - S.A. VARTANYAN, G.A. MUSAKHARUYAN et L.O. AVETYAN
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Khim. Nauk 1964, 17, p. 164 -(CA 1945, 39, 503) - 2
- 91 - G.P. CHIOUSOLI et L. CASSAR
Angew. Chemie Int. Edit. 1967, 6, p. 124 -
- 92 - J. GRIMALDI et M. BERTRAND
Bull. Soc. Chim. France 1971, p. 957 -
- 93 - C.J. MOYE et S. STERNHELL
Aust. J. Chem. 1966, 19, p. 2107 -
- 94 - D.J. PATEL et D.I. SHUSTER
J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, p. 5137 - 13,
- 95 - T. BALWE, W. RIEDL et H. SIMON
Chem. Ber. 1966, 99, p. 3277 -
- 96 - O. WIDMANN
Ber. 1919, 52 B, p. 1952 - 15,2
- 97 - R.M. ACHESON
J. Chem. Soc. 1952, p. 3415 - 15,2
- 98 - W. HOFFMANN et K. SCHNEIDER, H. PASEDACH
Ger. 1, 262, 995 (Cl-c 07 c), 1968 (CA 1968, 69, 51710 p) - 15,2
- 99 - H. MUSSO et D. BORMANN
Chem. Ber. 1965, 98, p. 2774 - 15,2
- 100 - T. EICHER et T. PFISTER
Tetrahedron Letters 1972, 38, p. 3969 - 15,2

.../...

	<u>Pages</u>
101 - B. O'DONOGHUE, M. RYAN et J. KEANE Proc. Roy. Irish. Acad. 1926, 37 B, p. 141 (CA 1927, 21, 576) -	18
102 - H. RYAN, P. M'GEOWN et J. KEANE Proc. Irish. Acad. 1926, 37 B, p. 141 (CA 1930, 24, 4012) -	18
103 - G. MASSARA Gazz. Chem. Ital. 1937, 67, p. 440 -	18
104 - O.L. CHAPMAN et D.J. PASTO J. Org. Chem. 1959, 24, p. 120 -	18
105 - HEINE and Co. A.G. Fr. 792, 660 (1936) (CA 1936, 30, 4275) -	16
106 - P.E. GAGNON et L.P. CHARETTE Can. J. Research 1941, 19 B, p. 275 (CA 1942, 36, 1314) -	16
107 - J.A. BEVAN, P.E. GAGNON et I.D. RAE Can. J. Chem. 1965, 43, p. 2612 -	16
108 - N. LEVIN, B.E. GRAHAM et H.G. KOLOFF J. Org. Chem. 1944, 9, p. 380 -	16
109 - P.A. PLATTNER, A. FURST, J. WYES et R. SANDRIN Helv. Chem. Acta 1947, 30, p. 689 -	16
110 - S. MUNAVALLI et G. OURISSON Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, p. 3103 -	16
111 - H.W. WANZLICK Chem. Ber. 1953, 86, p. 41 -	16
112 - A.N. ELIZAROVA, T.E. POZDNYAKOVA et A.A. AKHREM Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Kim. Nauk. 1962, p. 2167 (CA 1963, 58, 10099 b)-	16
113 - D.J. BERTELLI, P.O. CREWS et S. GRIFFIN Tetrahedron 1968, 24, p. 1945 -	17
114 - a) Y. POIRIER, L. LEGRAND et N. LOZAC'H Bull. Soc. Chim. France 1966, p. 1054 - b) Y. POIRIER et N. LOZAC'H Bull. Soc. Chim. France 1966, p. 1058 - c) Y. POIRIER et N. LOZAC'H Bull. Soc. Chim. France 1966, p. 1062 -	17
115 - C. RABILLER et G.J. MARTIN Bull. Soc. Chim. 1972, p. 4419 -	20,69
116 - G.J. MARTIN et B. KIRSCHLEGER Travaux en cours -	21,25
117 - C. RABILLER et G.J. MARTIN Chem. Comm. - à paraître -	22

	<u>Pages</u>
118 - H. BURTON J. Chem. Soc. 1934, p.197 -	22
119 - B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET Bull. Soc. Chim. 1962, p. 805 -	23
120 - F.L. JACOBS, R. AKAWIE et R.G. COOPER J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, p. 1273 -	23
121 - A. FAVORSKII J. Prakt. Chem. 1888, 37, p. 382 -	23
122 - S.D. THORN, G.F. HENNION et J.A. NIEUWLAND J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58, p. 796 -	23
123 - T.H. VAUGU, G.F. HENNION, R.R. VOGT et J.A. NIEUWLAND J. Org. Chem. 1938, p. 1 -	23
124 - J.F. NORMANT Bull. Soc. Chim. France 1965, p. 859 -	23
125 - H. NORMANT et P. MAITTE Bull. Soc. Chim. France 1956, p. 1439 -	23
126 - DOEBNER Ber. 1900, 33, p. 2140 - Ber. 1902, 35, p. 1137 -	23
127 - KNOEVENAGEL Ber. 1898, 31, p. 2598 -	23
128 - F. THERON Thèse d'Etat 1967 - CLERMONT-FERRAND -	24
129 - G. HAJDUKOVIĆ et M. MARTIN Travaux en cours -	29
130 - G. HAJDUKOVIĆ et M.L. MARTIN J. of Mol. Structure - 1974 - sous presse -	32,63,87
131 - G.J. MARTIN et M.L. MARTIN Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire, Ed. Azoulay, PARIS 1971, p.57	33
132 - G. HAJDUKOVIC, G.J. MARTIN et M.L. MARTIN à paraître -	33
133 - C.N.R. RAO Chemical Applications of infrared Spectroscopy - Academic Press, New-York, LONDON 1963 - a) p. 202 - b) p. 155 - c) p. 251 -	35,66,71
134 - K. NAKANISHI Infrared absorption spectroscopy - Practical, Holden Day Inc., SAN FRANCISCO 1962 - a) p. 42 - b) p. 38 -	35,71

	<u>Pages</u>
135 - L.J. BELLAMY The Infra-Red Spectra of complex molecules - Methuen and Co. LONDON 1956, p. 128 -	35
136 - G. ALLEN, P.S. ELLINGTON et G.D. MEAKINS J. Chem. Soc. 1960, p. 1908 -	36
137 - P. YATES et L.L. WILLIAME J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, p. 5896 -	36
138 - E. KOVATS Helv. Chem. Acta 1958, 216, p. 1915 -	37,70
139 - M. JULIA Ann. Chimie PARIS 1950, 5 (10), p. 595 -	25
140 - G.A. OLAH Friedel-Crafts and related reactions (Interscience Publishers), 1964 -	
a) C.D. NENITZESCU et A.T. BALABAN Vol. III, part. II, p. 1039 -	40
b) C.D. NENITZESCU et A.T. BALABAN Vol. III, part. II, p. 1082 -	40
c) L. SCHMERLING Vol. II, part. II, p. 1133 -	46
141 - D.J. CHADWICK, J. CHAMBERS, G.D. MEAKINS et R.L. SNOWDEN J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1973, p. 1766 -	48
142 - G.J. MARTIN et S. POIGNANT J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, sous presse -	48
143 - A.E. POHLAND et W.R. BENSON Chem. Rev. 1961, 66, p. 161 -	53,70
144 - P.F.G. PRAILL et B. SAVILLE Chem. and Ind. 1960, p. 495 -	54
145 - R. GUIDOIN Thèse Doctorat 3ème cycle - NANTES 1970 -	58,59
146 - G.J. MARTIN, C. RABILLER et R. GUIDOIN Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, p. 4554 -	58,59
147 - C. RABILLER et G.J. MARTIN C.R. Acad. Sci. 1974 - sous presse -	58
147a- E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL et G.A. MORRISON Conformational Analysis, Interscience Publishers, New-York - London, 1966, p. 18 -	64
148 - a) G.R. KNOX, P.L. PANSON Proc. Chim. Soc. 1958, p. 289 -	64
b) W.M. SWEENEY U.S. 2, 912, 449, Nov. 10, 1959 (CA 1960, 54, 4616) -	64

- 149 - a) G.A. TARASOVA, G.S. TAIT^VS, A.F. PLATE 65
Izvest. Akad. Nauk. Otdl. Khim. Nauk. 1956, p. 1267 (CA 1957, 51, 496)
- b) D. TABER, N. PIEUS, E.I. BECKER, P.E. SPOERRI 65
J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, p. 1010 -
- c) J. THIEC, J. WIEMMANN 65
Bull. Soc. Chim. France, 1957 -
- d) K. HAFNER 65
Ann. 1957, 606, p. 7689 -
- e) S. MECK, P. ARGABRIGHT 65
J. Org. Chem. 1957, 22, p. 1708 -
- f) M. NEUENSHWANDER 65
Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 1022 -
- 150 - G.H. MAC CAIN 65
J. Org. Chem. 1958, 23, p. 622 -
- 151 - a) H. GILMAN, R.D. GORSICH 65
J. Org. Chim. 1958, 23, p. 550 -
- b) J. MORHBACHER, V. PARAGAMIAN, B.M. PUMA, C.R. RASMUSSEN, J.A. MESCHINO, 65
et G.I. POOS
J. Org. Chem. 1966, 31, p. 2149 -
- c) B. REID, J.F. YOST 65
J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, p. 1807 -
- 152 - a) K. HAFNER 65
Ger. 1, 104, 955 (Cl 12-0) April 20, 1961 -
- b) K. HAFNER, K.H. VOEPEL, G. PLOTT, C. KOENIG 65
Ann. 1964, 661, 52 -
- c) F.A. VARRON, E.I. BECKER 65
Org. Prep. Proceed. 1969, 1, p. 47 -
- 153 - K. HARTKE, E. SCHMIDT, M. CASTILLO, J. BARTULIN 65
Chem. Ber. 1966, 99, p. 3268 -
- 154 - a) W. DILTHEY, P. HUCHTEMANN 65
J. Prakt. Chem. 1940, 154, 238 -
- b) S. LINDER, E.I. BECKER 65
J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, p. 2283 -
- c) K.A. KUN, P.E. SPOERRI 65
J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, p. 4676 -
- d) K.A. KUN, E.I. BECKER, P.E. SPOERRI 65
J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, p. 786 -

- 155 - ELEKTRIZITATSWERKE LONZA 66
A.G. Swiss 240, 614, 16 avril 1946 (CA 1949, 43, 6643 g) -
- 156 - a) J. Mc DONALD BLAIR, D. BRYCE SMITH 66
Proc. Chem. Soc. 1957, p. 257 -
- b) I.V. VERESHINSKIY 66
Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1959, p. 2234 -
(CA 1960, 54, 10904) -
- c) L. KAPLAN, K.E. WILZBACH 66
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, p. 1030 -
- 157 - a) H.J.F. ANGUS, J. Mc DONALD BLAIR, D. BRYCE SMITH 66
J. Chem. Soc. 1960, p. 2003 -
- b) U.E. WIERSUM, T. NIEUWENHUIS 66
Tetrahedron Letters 1973, 28, p. 2581 -
- c) C. WENTRUP, P. MULLER 66
Tetrahedron Letters 1973, 31, p. 2915 -
- 158 - J.C. WOOD, R.M. OLOFSON, D.M. SAUNDERS 66
Anal. Chem. 1958, 30, p. 1339 -
- 159 - H.H. JAFFE, M. ORCHIN 66
Theory and applications of ultraviolet absorption, John Wiley and Sons,
Inc. New-York 1966, p. 343 -
- 160 - R.W. HOFFMANN, R. SCHUTTLER, W. SHAFER, A. SCHWEIG 67
Ang. Chem. (Int. Edit.), 1972, p. 512 -
- 161 - B. TCHOUBAR 68
Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, p. 1363 -
- 162 - J.G. BURR, M.J.S. DEWAR 68
J. Chem. Soc. 1954, p. 1201 -
- 163 - G. RICHARD 68
Bull. Soc. Chim. 1938, p. 286 -
- 164 - J. SALAUN, B. GARNIER, J.M. CONIA 68
Tetrahedron 1973, 29, p. 2895 -
- 165 - N.K. KOTCHETKOV, YA DOMBROVSKII 70
Zh. Obshch. Khim. 1956, 26, p. 3081 -
- 166 - N.K. KOTCHETKOV 70
Izvest. Akad. Nauk., SSSR Otdel Khim. Nauk 1953, p. 999 -
- 167 - N.K. KOTCHETKOV 70
Ups. Khim. 1955, 24, p. 32 -
- 168 - H. DURAND 70
Thèse 3ème cycle, NANTES 1967 -

	<u>Pages</u>
169 - C.H. DEPUY, M. ISAKS, K.L. EILERS and G.F. MORRIS J. Org. Chem. 1964, 29, p. 3503 -	72,78,79
170 - E.W. GARBISCH, R.F. SPRECHER J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, p. 6785 -	72,77,89
171 - S. POIGNANT Thèse 3ème cycle 1972, NANTES -	75
172 - M.A. OGLIARUSO, M.G. ROMANELLI, E.I. BECKER Chem. Rev. 1965, 65, p. 261 -	77
173 - L. CROMBIE, M. ELLIOTT, S.H. HARPER J. Chem. Soc. 1950, p. 971 -	77,79
174 - K. HAFNER, K. GOLIASCH Chem. Ber. 94, 1961, p. 2909 -	77
175 - E.T. Mc BEE, R.K. MEYERS J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, p. 88 -	77
176 - T. ZINCKE, K.M. MEYER Ann. 1909, 367, p. 1 -	77
177 - P.E. EATON, T.W. COLE J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, p. 962 -	77
178 - J.C. DAVIS, T.V. Van AUKEN J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, p. 3900 -	80
179 - J.W. EMSLEY, F. FEENEY, L.H. SUTCLIFFE Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy - Pergamon Press	
a) P. LASZLO : Solvent effects and nuclear magnetic resonance - 1967, Vol. 3, p. 231 -	63
b) H. BOOTH : Applications of ¹ H nuclear magnetic resonance - 1969, Vol. 5, p. 231 -	87
180 - H.Z. SABLE, W.M. RITCHEY et J.E. NORDLANDER J. Org. Chem. 1966, 31, p. 3771 -	87
181 - J.P. PRADÈRE, C. RABILLER, H. QUINIOU et G.J. MARTIN Travaux en cours -	91

A N N E X E I

PARTIE EXPERIMENTALE

a - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

- Préparation des alcynes vrais par déshydrohalogénéation des dibromo-1,2 alcanes

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on dissout 2 moles de potasse dans 200 ml de glycol. Puis on additionne lentement 1 mole de dibromo-1,2 alcane en chauffant à reflux. L'addition terminée on continue de chauffer à reflux en agitant vigoureusement pendant 5 à 6 heures. On laisse ensuite refroidir l'ensemble. Le réfrigérant est alors remplacé par une colonne de Vigreux et on porte le mélange réactionnel à une température suffisante pour distiller un mélange d'alcyne-1, de bromure vinylique et d'eau. Ce mélange est séché, puis soigneusement rectifié.

Les alcynes-1 gazeux (propyne - butyne) sont préparés d'une manière analogue, il suffit de relier l'appareillage de débromhydratation des dibromoalcanes à l'enceinte réactionnelle dans laquelle on effectue l'acylation de l'alcyne.

- Préparation de l'acide $nC_3H_7-CH=C(C_2H_5)COOH$

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on verse 0,5 M d'aldéhyde. On additionne lentement une solution de 60 g. de $K_2Cr_2O_7$ dans 300 ml d'eau et 80 ml de H_2SO_4 concentré. La réaction est très exothermique. On continue d'agiter jusqu'à ce que la solution revienne à température ambiante. On extrait l'acide au moyen d'un extracteur à l'éther en continu. Bien qu'ayant des points d'ébullition différents, l'aldéhyde qui n'a pas réagi se sépare assez mal par distillation de l'acide formé. On transforme alors l'acide en sel de sodium par action d'une solution de soude à 10 % à 0°C. La solution aqueuse, séparée de la couche organique est acidifiée et extraite à l'éther. Le rendement en acide est relativement faible ($\approx 30\%$) mais on récupère la quasi totalité de l'aldéhyde n'ayant pas réagi.

- Préparation des acides α -éthyléniques α ou β -halogénés

. A partir des acides α -éthyléniques
.....

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on place 1 mole d'acide en solution dans 200 ml d'éther. On ajoute goutte à goutte 1 mole de brome (ou de chlore) qui se décolore tandis

.../...

que se produit un léger échauffement favorable à l'addition. Toutefois, si l'échauffement est trop important (reflux de l'éther), il convient de refroidir l'ensemble par de l'eau glacée. La solution éthérée de l'acide dibromé ainsi obtenu est additionnée lentement à 0°C à une solution de 2,5 moles de KOH dans 250 ml de glycol. Il se forme alors dans le ballon un précipité blanc composé de KBr et de sels de potassium des divers acides organiques présents dans le ballon. L'addition terminée, on maintient une agitation rapide pendant une dizaine d'heures. Le précipité blanc est essoré et le filtrat concentré donne un solide blanc jaunâtre. Les deux solides sont rassemblés et dissous dans l'eau. La solution aqueuse est acidifiée par H_2SO_4 dilué. L'acide organique libéré de son sel précipite; il est essoré et séché. Les rendements sont de l'ordre de 80 % avec le brome et 25 % avec le chlore.

. Action de PCl_5 sur l'acétoacétate d'éthyle (Préparation de l'acide
chloro-3 butène-2 oïque)
.....

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on prépare une solution de 2,4 M PCl_5 (500 g) dans 150 ml de C_6H_6 à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte 1,5 M (195 g) de CH_3COCH_2COOEt à 0°C en 3 heures. On maintient l'ensemble à 0°C pendant 24 heures en agitant. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé sur de la glace pilée. On décante; la solution aqueuse est extraite par trois fois à l'éther. La solution benzénique est traitée par $NaHCO_3$ dilué et la phase aqueuse résultante est acidifiée et extraite trois fois à l'éther. Les diverses solutions éthérées sont rassemblées et séchées sur Na_2SO_4 . On élimine l'éther et obtient 95 g d'un mélange (Z, E) d'acides éthyléniques (Rendement 55 %).

La solution benzénique fournit un mélange Z-E des esters d'acides éthyléniques (Rendement 13 %).

. Oxydation de la méthyl β -chlorovinylcétone (Préparation de l'acide
chloro-3 propène-2 oïque)
.....

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on prépare une solution de 2,7 M de KOCl par addition de 84 g de chlore à 180 g de potasse dans 1 l. d'eau à 0°C. On introduit

.../...

ensuite rapidement une solution de 0,6 M de $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{CHCl}$ (fraichement distillée) dans 130 ml de dioxanne. La température du milieu réactionnel s'élève progressivement et bientôt le chloroforme reflux très abondamment (il est prudent de prévoir un montage muni de 2 réfrigérants). On arrête la réaction dès que l'ensemble est revenu à température ambiante. On extrait alors trois fois à l'éther. Les phases étherées sont séchées sur Na_2SO_4 et fournissent après élimination de l'éther 21 g. de l'acide (Rendement 35 %).

- Préparation des chlorures d'acides

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on additionne rapidement 100 ml de SOCl_2 à une mole d'acide. On porte l'ensemble à 60-70°C pendant 2 à 3 heures. L'arrêt du dégagement gazeux indique la fin de la réaction. Le mélange est ensuite distillé.

b - ACYLATION DES ALCYNES - PREPARATION DES DIVERSES CYCLOPENTENONES

- Acylation de l'acétylène II A par I ou I'

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant, d'un agitateur, et d'un tube à dégagement on introduit successivement 70 ml de solvant, 0,08 M de catalyseur (Al Cl_3 ou Al Br_3). On refroidit ensuite à 0°C et on ajoute 0,08 M de chlorure d'acide I ou I'. On enlève alors le bain glacé et on introduit lentement (7 à 8 heures) l'acétylène de manière à maintenir la température à 20 - 25°C. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé en le versant sur de la glace. On extrait à l'éther et la phase organique obtenue est séchée sur Na_2SO_4 et distillée sous pression réduite.

- Acylation des alcynes II B et II C par I ou I'

Le montage est le même avec les alcynes II B gazeux (propyne et butyne-1). Lorsque l'on utilise des alcynes liquides, on remplace le tube à dégagement par une ampoule à brome. Dans ces conditions, on effectue une addition lente de l'alcyne (0,08 M en 3 heures) en maintenant l'enceinte réactionnelle à 0 - 10°C. L'addition terminée, on enlève le bain glacé et continue d'agiter pendant une heure. Le mode opératoire est ensuite identique au précédent.

- Purification des cyclopenténones

. Élimination de l'acide éthylénique

Le chlorure d'acide qui n'a pas réagi se transforme en acide après hydrolyse. Cet acide résiduel est souvent difficile à éliminer par distillation. Le mode opératoire suivant permet de s'affranchir de cet inconvénient :

On traite à 0°C une solution étherée du mélange (cyclopentènone + produits linéaires + acide) par une solution diluée de soude (N/20) en ayant soin d'utiliser la quantité stoechiométrique nécessaire à la transformation de l'acide en sel de sodium). Par ailleurs, il faut limiter au maximum le temps de réaction (5 mn suffisent) afin d'éviter un contact trop prolongé des cyclopentènone avec le milieu basique. Le sel de l'acide α -éthylé- nique reste dans la couche aqueuse et la phase étherée est lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur Na_2SO_4 et distillée sous pression réduite. Dans ces conditions, il est relativement aisé en distillant lentement, de séparer les cyclopentènone des produits linéaires dont les points d'ébullitions sont plus bas. Cette technique est applicable aux chloro-5 cyclopentènone III A, III C ainsi qu'aux alkyldène-4 cyclo- pentènone IV B et IV'B. Par contre, il est impossible de réaliser une telle opération sur les cyclopentènone III'A, trop réactives vis à vis des agents nucléophiles.

. Purification des alkyldène-4 cyclopentènone IV B

Nous avons apporté une amélioration supplémentaire à la purification de IV B. Ces composés ne sont pas halogénés, il est par conséquent pos- sible d'éliminer les produits halogénés secondaires III B, V B, VI B en les transformant en amines dont le point d'ébullition est plus élevé :

Dans un erlenmeyer, contenant une solution étherée du mélange réactionnel on additionne à 0°C la diéthylamine en solution dans l'éther à l'aide d'une ampoule à brome. Le chlorhydrate de la diéthylamine précipite et on laisse revenir à température ambiante en agitant pendant 2 à 3 heures. On filtre, puis lave plusieurs fois à l'éther anhydre le chlorhydrate formé. La solution étherée est ensuite lavée à l'eau. On décante, sèche sur Na_2SO_4 et distille soigneusement sous pression réduite. L'alkyldène-4 cyclopentènone ainsi obtenue est très pure.

. Purification des cyclopentènone dihalogénées III'A

Ces composés sont assez stables et peuvent être distillés sous pression réduite à l'aide d'une colonne à bande tournante Nester-Faust. Par cette technique, il est relativement aisé de séparer l'acide et les trois cy- clopentènone dihalogénées III'A-a (Cl-Cl), III'A-b (Br -Cl) et III'A-c (Br-Br).

c - HYDROGENATION ET REDUCTION

- Hydrogénation catalytique en présence de Nickel de RANEY sous pression d'hydrogène (Synthèse des cyclopentanones à partir de IV B)

On introduit 5 g de Nickel W_5 , 0,05 mole de IV B et 80 cc d'alcool dans une bombe de 500 ml. On introduit ensuite l'hydrogène sous 50 à 80 Kg de pression à 25°C et on suit le cours de l'absorption de H_2 à l'aide d'un manomètre. On arrête la réaction lorsqu'il n'y a plus d'absorption d'hydrogène. Le nickel est ensuite filtré et lavé abondamment à l'alcool, puis le filtrat est distillé sous pression réduite. La cyclopentanone ainsi obtenue est pratiquement pure.

- Addition des organo-lithiens sur les chloro-5 cyclopenténones III et sur les alkyldène-4 cyclopenténones IV B (Synthèse de chlorocyclopenténols et de fulvènes)

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on introduit 80 ml d'éther anhydre et 0,2 M de lithium sous atmosphère d'azote sec. On ajoute 0,12 M de bromure d'alkyle dans 30 ml d'éther en 2 à 3 h en maintenant l'enceinte réactionnelle à -15°C. Après dissolution complète du lithium, on refroidit à -70°C, on additionne alors lentement (en 3 h) une solution de 0,1 M de III ou IV B dans 50 ml d'éther. On agite pendant 1 h à cette température. On enlève le bain froid et effectue l'hydrolyse avec une solution diluée d'acide acétique. Lorsque l'on utilise une cétone IVB, il vaut mieux hydrolyser à l'eau neutre si on cherche à obtenir l'alcool, car la présence de traces d'acides favorise la déshydratation en fulvène. On récupère ensuite par décantation, la couche organique qui est séchée sur Na_2SO_4 et distillée sous pression réduite. La distillation des alcools obtenus à partir de IV B conduit directement aux fulvènes.

- Préparation des alkyldène-7 norbornadiène-1,4

Dans un flacon, on introduit 0,01 M de fulvène dans 5 ml de CCl_4 . On ajoute ensuite 0,01 M d'acétylènedicarboxylate de méthyle à température ambiante. La réaction est totale au bout de 2 h. L'adduit obtenu est un liquide visqueux à haut point d'ébullition et difficilement séparable des polymères de fulvènes.

.../...

d - ACTION DES AMINES SUR LES CHLORO-5 CYCLOPENTENONES

- Réaction d'amination

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit successivement 0,1 mole de chloro-5 cyclopenténone dans 50 ml éther anhydre. On additionne lentement (2 à 3 h) et à 0°C une solution de 0,22 mole d'amine anhydre dans 30 ml d'éther anhydre puis on laisse revenir à température ambiante en agitant pendant 2 h. Le chlorhydrate formé est filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre. On élimine l'éther et on distille sous pression réduite.

- Séparation des produits obtenus : XIII, XIV, XV

Les aminovinylcétones éthyléniques XV ont des points d'ébullition nettement plus élevés que ceux des amines cycliques XIII et XIV. Il est donc aisé d'extraire XV du milieu réactionnel par simple distillation. Par contre XIII et XIV ne sont pas séparables par cette méthode. Nous avons réussi à isoler ces deux types de composés par chromatographie en phase liquide sur colonne d'alumine en utilisant comme éluant un mélange acétone-benzène ; dans ces conditions, c'est toujours l'énamine cyclique XIV qui est élue le plus rapidement. Ainsi pour une colonne de 70 cm de long et de 2,5 cm de diamètre remplie d'alumine neutre désactivée à 5 %, la composition optimum du mélange d'éluant s'établit ainsi :

Séparation XIII a / XIV a	Benzène/acétone	4/1 (en volumes)
" XIII b / XIV b	" "	19/1 (")
" XIII c / XIV c	" "	5,5/1 (")

e - ACTION DE LA TRIETHYLAMINE SUR LES DIHALOGENO-4,5 CYCLOPENTENONES
SYNTHESE DES DIMERES DE CYCLOPENTADIENONES XVI

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome, on introduit 0,1 M de dihalogéno-4,5 cyclopenténone dans 70 ml d'éther anhydre. On additionne ensuite, en 3 h, une solution de 0,1 M de triéthylamine dans 30 ml d'éther en maintenant la température du ballon à -50°C. On laisse ensuite revenir à température ambiante en agitant pendant 1 h. On filtre le chlorhydrate (ou le bromhydrate) formé. Celui-ci est lavé à plusieurs

.../...

reprises avec de l'éther anhydre. Après élimination de l'éther, on obtient un solide blanc que l'on recristallise dans l'hexane.

f - BROMATION

- Bromation par le NBS - Préparation de bromo-4 chloro-5 cyclopenténones III α)

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation, on introduit successivement 150 ml de CCl_4 , 0,1 M de NBS, 0,1 g AIBN et 0,1 M de chloro-5 cyclopenténone. On chauffe ensuite à léger reflux du CCl_4 pendant 4 à 5 h. Au bout de cette période, le succinimide formé affleure à la surface de la phase liquide. On filtre ensuite le succinimide, élimine CCl_4 et distille le liquide obtenu sous pression réduite.

- Préparation des bromo-2 chloro-5 cyclopenténones XVIII

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 0,1 M de chloro-5 cyclopenténone dans 70 ml d'éther. On refroidit ensuite à 0°C et additionne 0,1 M de brome en 1 h 30. On laisse ensuite revenir à température ambiante en agitant pendant 2 h. On refroidit à nouveau à 0°C et additionne en 3 h une solution de 0,12 M de triéthylamine dans 40 ml de CCl_4 en maintenant la température à 0°C . On laisse revenir la température à l'ambiante en agitant pendant 1 h. Le bromhydrate formé est alors filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre. On élimine les solvants et distille sous pression réduite.

g - ACETALISATION

- Préparation du méthyl-4 chloro-5, triméthoxy 1,1,3 cyclopentane

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant, on introduit successivement 0,1 mole de méthyl-4 chloro-5 cyclopenténone, 1,5 M MeOH, 11 g d'orthoformiate de méthyle et 0,1 g d'acide p-toluène-sulfonique. La température du mélange réactionnel augmente progressivement jusqu'à $35 - 38^\circ\text{C}$. Au bout de 3 h environ la température est revenue à l'ambiante. On hydrolyse alors avec une solution très diluée de K_2CO_3 . On ajoute 500 ml d'eau, il y a alors apparition de deux phases. La phase la plus lourde contient les produits organiques. On la sépare du milieu

.../...

aqueux par décantation, sèche sur Na_2SO_4 et distille sous pression réduite. Il reste très peu de cétone et l'acétal est obtenu à un degré de pureté satisfaisant.

- Acétalisation des chloro-5 cyclopenténones III par le glycol
(Préparation des acétals de dichloro-3,5 cyclopentanones XVIII)

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant, on introduit successivement 0,1 M de III, 150 ml d'éther et 0,5 M d'éthylène-glycol. On fait ensuite arriver rapidement l'acide chlorhydrique gazeux anhydre à l'aide d'un tube à dégagement. La température du milieu réactionnel s'élève progressivement jusqu'à 35°C. On maintient le débit rapide de HCl jusqu'à ce que le milieu réactionnel revienne à température ambiante. Le contenu du ballon est ensuite versé sur de la glace et extrait par trois fois 70 ml d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées et abondamment lavées à l'eau, séchées sur Na_2SO_4 et distillées sous pression réduite. La cyclopenténone résiduelle s'élimine aisément par distillation. La séparation des diastéréoisomères s'effectue par chromatographie en phase vapeur dans les conditions suivantes : Chromatographe Aerograph - Autoprep 705 muni d'un dispositif de collectage et d'un détecteur à ionisation de flamme à $T_{\text{four}} = 170^\circ\text{C}$, $T_{\text{injecteur}} = 240^\circ\text{C}$, $T_{\text{détecteur}} = 240^\circ\text{C}$, $T_{\text{collecteur}} = 120^\circ\text{C}$, longueur de la colonne : 6 m, diamètre : 0,9 cm, support : chromosorb W (ϕ 45/60) lavé aux acides et traité au diméthyldichlorosilane, phase stationnaire : SE 30, imprégnation : 30 %, gaz vecteur : N_2 , débits : 300 ml/mn (colonne) et 25 ml/mn (détecteur), volume des injections : 200 μl .

h - PRÉPARATION DES DINITRO-2,4 PHÉNYLHYDRAZONES

Elles sont obtenues facilement en mélangeant 10 ml d'une solution alcoolique de sulfate de dinitro-2,4 phénylhydrazine avec 1 ml de cyclopenténone. La précipitation de la phénylhydrazone est en général immédiate. On filtre, puis on recristallise dans l'alcool ou dans un mélange alcool-benzène.

i - SPECTROSCOPIE

- R.M.N.

Les spectres ont été enregistrés sur spectrographes VARIAN A 60 A et XL 100 du Groupement Régional des Mesures Physiques pour la Chimie de l'Ouest. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million

($\pm 0,01 \cdot 10^{-6}$) par rapport au T.M.S. utilisé comme référence interne et les couplages en Hertz (solvant = CCl_4 sauf pour les composés XVI et XVIII pour lesquels nous avons utilisé le CDCl_3).

- I.R.

Les spectres d'absorption I.R. ont été enregistrés sur appareil PERKIN-ELMER 457. Les échantillons purs sont placés entre deux lames de KBr.

- S.D.M.

Les spectres de masse ont été enregistrés au moyen d'un appareil VARIAN MAT/311 à double focalisation du Groupement Régional des Mesures Physiques pour la Chimie de l'Ouest. Energie d'ionisation 70 ev, courant électronique 300 μA , température : source 110°C, introduction 100°C. Pouvoir de résolution 2600. Les masses ont été étalonnées au moyen d'un échantillon de PFK $M = 168,988835$.

- U.V.

Les spectres d'absorption U.V. ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre DK 2A BECKMANN, avec des cuves de silice de 1 cm de longueur. Les concentrations utilisées sont de l'ordre de $9 \cdot 10^{-5}$ mole/litre.

j - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR (MESURE DES INDICES DE RETENTION)

Les mesures ont été effectuées sur chromatographe AEROGRAPH 1520. Les températures utilisées sont les suivantes :

T°C injecteur	:	210		
T°C détecteur	:	230		
T°C four	:	130°C	pour les composés	<u>III A</u>
		140°C	" "	<u>III C</u>
		150°C	" "	<u>XIII</u> , <u>XIV</u>
		165°C	" "	<u>IV B</u>
		170°C	" "	<u>III-α</u> , <u>III'A</u> , <u>IV'B</u> et <u>XVII</u>

Les caractéristiques des colonnes utilisées sont les suivantes : longueur 3m, diamètre 2 mm, phases stationnaires : APIEZON et EMULPHOR, Chromosorb W ($\emptyset = 175 - 235$) lavé aux acides et traité au diméthylchloro-

.../...

rosilane ; imprégnation de phase stationnaire : 6 % ; gaz vecteur : azote, débit de gaz vecteur = 10 ml/mn ; volume des injections : 0,2 μ l.

k - MESURE DES CONSTANTES PHYSIQUES

La séparation des isomères cis trans des divers composés n'est pas toujours possible. Ainsi pour les cyclopenténones monohalogénées III, les alkyldène-4 cyclopenténones IV B ou les chloro-5 cyclopenténols, les constantes physiques sont celles du mélange des différents diastéréoisomères. Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre d'ABBE et les densités sont déterminées à l'aide d'un picnomètre. Nous avons mesuré les points de fusion au moyen d'un microscope à platine chauffante "REICHERT".

A N N E X E 2

TABLEAUX

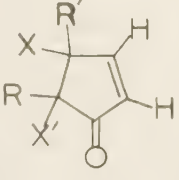
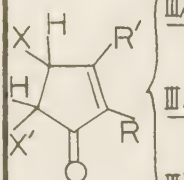
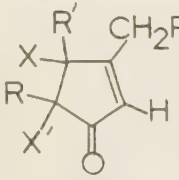
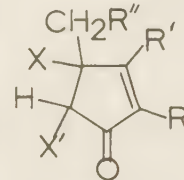
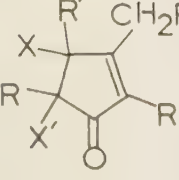
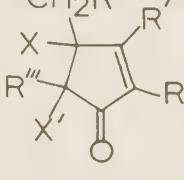
Composé		R	R'	R''	R'''	X	X'	Composé		R	R'	R''	R'''	X	X'
 <u>III A</u>	1	H	H	-	-	H	Cl	 <u>III' A</u>							
	2	Me	H	-	-	H	{ Cl Br		32	Me	H	-	-	Cl	Cl
	3	H	Me	-	-	H	Cl		33	Me	Me	-	-	Cl	Cl
	4	Me	Me	-	-	H	Cl		32	Me	H	-	-	Cl	Br
	5	H	Et	-	-	H	Cl		33	Me	Me	-	-	Cl	Br
	7	Et	nPr	-	-	H	Cl		32	Me	H	-	-	Br	Br
	✓	Me	H	-	-	Br	Cl		33	Me	Me	-	-	Br	Br
 <u>III B</u>	8	Me	H	H	-	H	Cl	 <u>III' B</u>							
	10	Me	Me	H	-	H	Cl		38	Me	H	H	-	Cl	Cl
	✓	Me	H	H	-	Br	Cl								
 <u>III C</u>	26	Me	H	H	Me	H	Cl	 <u>III' C</u>							
	27	H	Me	H	Me	H	Cl								
	28	Me	Me	H	Me	H	Cl		40	Me	H	H	Me	Cl	Cl
	40	Me	H	H	Me	Cl	Cl								
	41	Me	H	H	Me	Cl	Br								
	✓	Me	H	H	Me	Br	Cl								

TABLEAU 1 - Classification des cyclopenténones III et III'.

Les chiffres de la 2ème colonne se rapportent au numéro de la réaction.

III ✓ : Ces composés ont été préparés par une autre méthode (cf. chapitre 3, § 33).

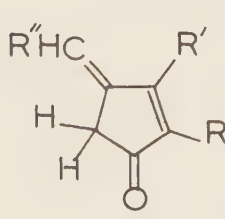
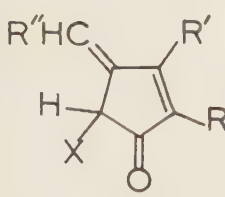
COMPOSE	Réaction	R	R'	R''	X ou X'
 <u>IV B</u>	8	Me	H	H	-
	13	Me	H	Me	-
	17	Me	H	Et	-
	21	Me	H	nPr	-
	10	Me	Me	H	-
	15	Me	Me	Me	-
	19	Me	Me	Et	-
	23	Me	Me	nPr	-
	12	Et	nPr	H	-
	16	Et	nPr	Me	-
	20	Et	nPr	Et	-
	24	Et	nPr	nPr	-
 <u>IV' Ba</u> } <u>IV' Bb</u> }	37	Me	H	nPr	Cl
	42	Me	H	Et	Cl
	37	Me	H	nPr	Br
	42	Me	H	Et	Br

TABLEAU 2 - Classification des cyclopentènones IV B et IV'B.
Les chiffres de la 2ème colonne se rapportent au numéro de la réaction.

X	R'	R	Configuration	Eb°C/mm Hg	Rdt (%)
Cl	H	H	E	110/760	95
Cl	H	CH ₃	Z	40/20	82
Br	H	CH ₃	Z	48/16	85
Br	CH ₃	CH ₃	Z	54/12	77
Cl	CH ₃	H	E Z	59/40 79/40	80 80
CH ₃	H	Cl	Z	53/25	85

TABLEAU 3 - Rendements de formation et points d'ébullition des chlorures d'acides α -éthyléniques α ou β -halogénés : $R'C(X)=C(R)-COCl$.

	Réaction	R	R'	X	R''	R'''	% III-A, B,C	% IV-B,C	% V-A,B,C	% IV-B,C	Taux % d'acyla- tion
A C E T Y L E N E II A	1	H	H	H	-	-	80	-	20	-	35
	2	Me	H	H	-	-	100	-	0	-	70
	3	H	Me	H	-	-	90	-	10	-	66
	4	Me	Me	H	-	-	100	-	0	-	70
	5	H	Et	H	-	-	83	-	17	-	60
	6	H	Me	Me	-	-	0	-	100	-	65
	7	Et	nPr	H	-	-	100	-	0	-	65
R'' CH ₂ C C C R''' II C	26	Me	H	H	H	Me	100	0	0	0	60
	27	H	Me	H	H	Me	90	0	10	0	30
	28	Me	Me	H	H	Me	100	0	0	0	55
	29	Me	H	H	$\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{H} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Et} \end{matrix}$	100	0	0	0	55
	30	Me	Me	H	$\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{H} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Et} \end{matrix}$	90	10	0	0	60
	- 2										

TABLEAU 4 - Composition des mélanges réactionnels issus de l'acylation des alcynes II A et II C par les chlorures d'acides α -éthyléniques I (R'-C(X) = C(R) - COCl)
(Les réactions sont effectuées en présence de AlCl₃ dans le Cl-CH₂-CH₂-Cl ou CHCl₃ à T = 20-30°C (II A) et T = 0 - 10°C (II C)).

	Réactions	R	R'	X	R''	R'''	III A,B C	IV B,C	V A,B,C	VI B,C	Taux d'acyla- tion
A L C Y N E S V R A I S IIB	P R O P Y N E 8 9 10 11 12	Me	H	H	H	H	96	4	0	0	65
		H	Me	H	H	H	0	0	100	0	50
		Me	Me	H	H	H	33	50	17	0	80
		H	Et	H	H	H	0	0	100	0	55
		Et	nPr	H	H	H	26	48	26	0	62
	B U T Y N E 13 14 15 16	Me	H	H	Me	H	12	73	15	0	66
		H	Me	H	Me	H	0	30	55	15	51
		Me	Me	H	Me	H	0	100	0	0	68
		Et	nPr	H	Me	H	0	90	10	0	72
	P E N T Y N E 17 18 19 20	Me	H	H	Et	H	17	70	13	0	60
		H	Me	H	Et	H	0	32	55	13	45
		Me	Me	H	Et	H	0	92	8	0	67
		Et	nPr	H	Et	H	0	78	22	0	83
	H E X Y N E 21 22 23 24 25	Me	H	H	nPr	H	13	80	7	0	69
		H	Me	H	nPr	H	0	31	52	17	42
		Me	Me	H	nPr	H	0	100	0	0	74
		Et	nPr	H	nPr	H	12	66	22	0	91
		H	Me	Me	nPr	H	0	0	40	60	60

TABLEAU 5 - Composition des mélanges réactionnels issus de l'acylation des alcynes vrais II B par les chlorures d'acides α -éthyléniques I R'-C(X)=C(R)-COCl (Les réactions sont effectuées en présence de AlCl₃ dans Cl-CH₂-CH₂Cl ou CHCl₃ à T = 0 - 10°C.)

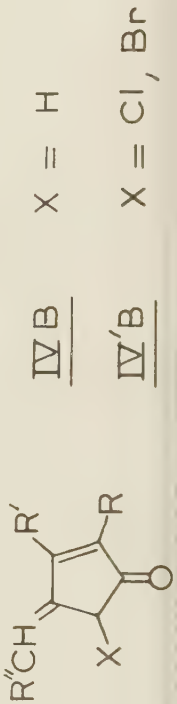
	<u>I'</u>			<u>II</u>			<u>III ou III'</u>			<u>IV'</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	Taux d'acy- lation	
	R	R'	X	R''	R'''	R'''	<u>III ou III'</u>							
							<u>III' Aa</u>	<u>III' Ab</u>	<u>III' Ac</u>					
<u>II A</u>														
31	Me	H	Cl	-	-	-	100	0	0	-	0	<u>VI A</u>	68	
32	Me	H	Br	-	-	-	36	59	5	-	0	-	65	
33	Me	Me	Br	-	-	-	44	50	6	-	0	-	76	
34	H	H	Cl	-	-	-	0	0	0	-	100	-	50	
35	H	Me	Cl	-	-	-	0	0	0	-	100	-	53	
<u>II B</u>														
<u>III' B</u>														
<u>III B</u>														
36	Me	H	Cl	nPr	H	H	0	0	0	100	0	0	51	
37	Me	H	Br	nPr	H	H	0	0	0	<u>IV' Ba</u> 60 <u>IV' Bb</u> 40	0	0	53	
38	Me	H	Cl	H	H	H	95	1	1	4	0	0	45	
39	H	Me	Cl	Et	H	H	0	0	0	0	74	26	58	
<u>II C</u>														
<u>III' C</u>														
<u>III C</u>														
40	Me	H	Cl	H	CH ₃	CH ₃	25	65	10	10	0	0	70	
41	Me	H	Br	H	CH ₃	CH ₃	mélange de composés <u>IIIC</u> , <u>III'C</u> et <u>IV'C</u> diversement halogénés et difficile à doser							

TABLEAU 6 - Composition des mélanges réactionnels issus de l'acylation des acétyléniques par les chlorures d'acides α -éthyléniques β -halogénés I' R-C(X)=C(R')-COCl en présence de AlCl₃ dans le Cl-CH₂-CH₂-Cl.
Température : II A (20-30°C), II B (0-10°C), II C (0-10°C).

IV B ou IV'B	R	R'	R''	X	E _b °C/mm Hg	²⁰ n _D	²⁰ d ₄	R.M		Rdt %
								Calc.	Tr.	
* 13	Me	H	Me	H	50/0,05	1,532	1,031	36,03	36,61	48
* 17	Me	H	Et	H	79/0,5	1,526	1,038	40,65	40,20	42
* 21	Me	H	nPr	H	82/0,5	1,518	1,013	45,27	45,05	55
10	Me	Me	H	H	54/0,1	1,426	0,854	36,03	36,28	40
15	Me	Me	Me	H	65/0,3	1,518	1,020	40,65	40,49	68
19	Me	Me	Et	H	71/0,1	1,527	1,011	45,27	45,65	62
23	Me	Me	nPr	H	86/0,05	1,520	0,981	49,89	50,52	74
12	Et	nPr	H	H	71/0,1	1,519	1,010	49,89	49,53	30
16	Et	nPr	Me	H	83/0,1	1,5165	0,979	54,41	54,91	65
20	Et	nPr	Et	H	95/0,1	1,509	0,971	59,13	59,19	65
24	Et	nPr	nPr	H	102/0,05	1,505	0,938	63,75	63,97	60
*IV'Ba 37	Me	H	nPr	Cl	81/0,2	1,529	1,114	50,13	51,18	45
*IV'Bb 37	Me	H	nPr	Br	87/0,2	1,556	1,348	53,03	54,56	45

TABLEAU 7 - Constantes physiques et rendements de formation des alkylidène-4 cyclopentène-2 ones IV B et IV'B

* Les diastéréoisomères lorsqu'ils existent n'ont pas été séparés et les constantes indiquées sont celles du mélange.



Composé		T°C	I _{Apiezon}	I _{Emulphor}	Δ I
<u>IV B</u>	8	165°C	981	1353	372
	13		1090	1451	361
	17		1192	1543	351
	21		1293	1652	359
	10		1118	1469	351
	15		1259	1662	403
	19		1319	1716	397
<u>IV'Ba</u>	37	170°C	1322	1870	552
	42		1366	1772	406
<u>IV'Bb</u>	37		1457	1998	541
	42		1442	1868	416

TABEAU 8 - Indices de rétention chromatographique des alkyldène-4 cyclopentène-2 ones IV B et IV'B.

Composé	Eb °C/mm Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	R.M.		Rendement
				Calc.	Tr.	
<u>III'Aa</u> - 32	65/0,2	1,513	1,343	36,98	36,95	68
<u>III'Ab</u> - 32	71/0,2	1,538	1,616	39,88	40,41	40
<u>III'Ac</u> - 32	76/0,05	1,5735	1,939	42,78	43,21	71
<u>III'Ac</u> - 33	87/0,2	1,576	1,819	47,40	48,73	66
<u>III A</u> - α	87/1,5	1,541	1,601	39,88	41,02	55
<u>III B</u> - α	73/0,1	1,540	1,542	44,50	48,60	45
<u>III C</u> - α	88/0,2	1,531	1,454	49,12	50,41	45

TABLERAU 9 - Constantes physiques et rendements de formation des cyclopentènoncs dihalogénées III' et III.

III α : Ces composés analogues ont été préparés par une autre méthode (cf. chap. 3 § 33).

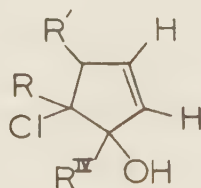
Composé		T°C	I _{Apiezon}	I _{Emulphor}	Δ I
<u>III A</u>	1	130°C	864	1255	391
	2 (X' = Cl)		952	1389	437
	3		920	1471	551
	4		1016 1036	1422 1440	406 404
	α	170°C	1226	1696	470
<u>III B</u>	α	170°C	1302	1878	576
<u>III C</u>	26	140°C	1175	1572	397
	28		1258	1654	396
	α	170°C	1362	1943	581
<u>III'Aa</u>	32	170°C	1225	1596	371
<u>III'Ab</u>	32		1252	1612	360
<u>III'Ac</u>	32		1270	1625	355
	33		1301	1642	341

TABLEAU 10 - Indices de rétention chromatographique des halogéno-5 et dihalogéno-4,5 cyclopenténones III et III'.

III-α : ces composés ont été préparés par une autre méthode (cf. chapitre 3 § 33).

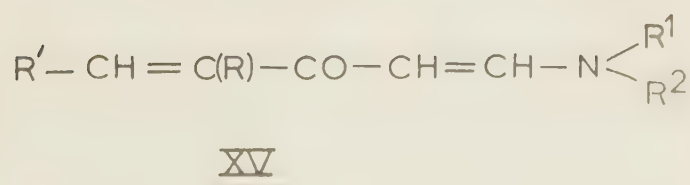
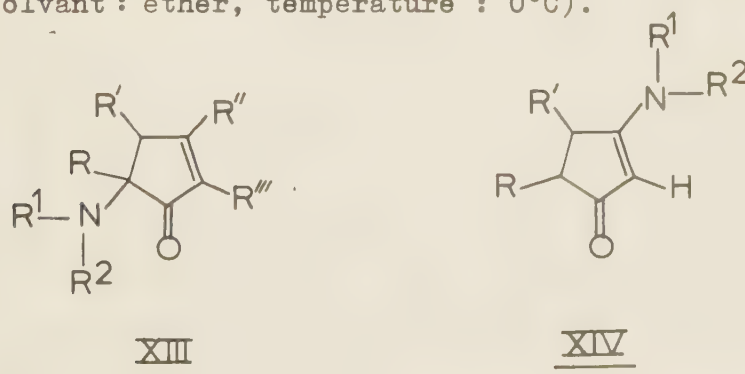
R	R'	R ^{IV}	Eb°C/ mmHg	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	R.M.		I _A ¹³⁰	I _P ¹⁸⁰	Rdt %
						Théor.	Exp.			
Me	H	Et	37/0,1	1,4765	1,048	42,87	43,23	-	-	30
Me	H	nBu	58/0,3	1,4690	0,992	52,11	53,5	1172	1449	40
Me	H	C ₆ H ₅	90/0,2	1,560	1,159	57,74	61,13	-	-	20
H	Me	Me	35/0,4	1,449	1,015	38,25	38,74	960	1225	57
H	Me	Et	42/0,2	1,475	1,091	42,87	42,14	1045	1305	50
H	Me	nBu	60/0,05	1,471	1,010	52,11	52,16	1232	1494	60
H	Me	C ₆ H ₅	102/0,3	1,562	1,164	57,74	60,16	-	-	40
H	Et	Et	55/0,1	1,484	1,061	47,49	47,05	-	-	40

TABLEAU 11 - Constantes physiques, rendement de formation et indices de rétention chromatographique des α -chlorocyclopenténols.



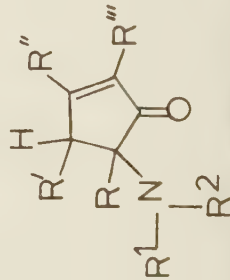
	R	R'	R''	R'''	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$	Taux de substitution du chlore %	% <u>XIII</u>	% <u>XIV</u>	% <u>XV</u>
a	Me	H	H	H	$\text{N}(\text{Me})_2$	75	80	16	4
b	Me	H	H	H	$\text{N}(\text{Et})_2$	90	33	33	34
c	Me	Me	H	H	$\text{N}(\text{Me})_2$	83	42	25	33
d	Me	Me	H	H	$\text{N}(\text{Et})_2$	73	12	6	82
e	Et	nPr	H	H	$\text{N}(\text{Me})_2$	79	traces	63	37
f	Et	nPr	H	H	$\text{N}(\text{Et})_2$	88	traces	21	79
g	Me	H	Me	H	$\text{N}(\text{Me})_2$	70	100	0	0
h	Me	H	Me	H	$\text{N}(\text{Et})_2$	70	100	0	0
i	Me	H	Me	H	$\text{N} \text{ } \text{Cyclohexyl}$	60	100	0	0
j	Me	H	Me	Me	$\text{N}(\text{Me})_2$	80	100	0	0
k	Me	H	Me	Me	$\text{N}(\text{Et})_2$	70	100	0	0

TABLEAU 12 - Description des différentes amines obtenues, rendements globaux de la substitution du chlore par le groupement aminé et pourcentages relatifs de XIII, XIV, XV dans le mélange réactionnel (Solvant : éther, température : 0°C).

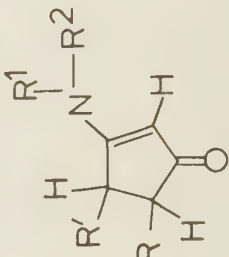


Composé	R	R'	R''	R'''	N $\begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$	Eb °C/ mmHg	n_D^{20}	d_{20}^4	R M		I_A^{150}	I_P^{150}	ΔI^{150}
									exp.	théo.			
XIII	a	Me	H	H	H	N(Me) ₂	43/0,2	1,487	1,001	41,63	1092	1488	396
	b	Me	H	H	H	N(Et) ₂	58/0,2	1,481	0,989	50,80	1216	1578	362
	c	Me	Me	H	H	N(Me) ₂	64/1	1,486	0,931	47,23	1172	1580	408
	f	Me	Me	H	H	N(Me) ₂	64/0,3	1,4885	0,927	46,58	1176	1584	408
	h	Me	Me	H	H	N(Et) ₂	74/0,3	1,486	0,954	54,53	1311	1676	365
XIV	i	Me	Me	Me	H	N 	85/0,2	1,511	1,009	57,10	58,24		
	j	Me	H	Me	Me	N(Me) ₂	69/0,5	1,490	0,966	49,93	1125	1576	451
	k	Me	H	Me	Me	N(Et) ₂	82/0,8	1,487	0,942	59,43	1333	1642	309
	a	Me	H	-	-	N(Me) ₂	43/0,2	1,494	1,063	40,82	1136	1449	313
	b	Me	H	-	-	N(Et) ₂	58/0,2	1,4925	0,988	51,78	1253	1524	271
XIV	c	Me	Me	-	-	N(Me) ₂	64/1	1,485	0,932	46,95	1134	1544	410
	f	Et	nPr	-	-	N(Me) ₂	73/0,2	1,491	0,931	70,55	1316	1690	374

TABLEAU 13 - Constantes physiques, indices de rétention chromatographique (cf. partie expérimentale des amino-5 cyclopenténones XIII et des amino-3 cyclopenténones XIV).



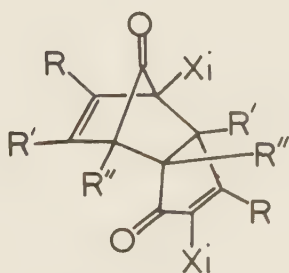
XIII



XIV

Composé		R	R'	R''	X _i	F° C	Rdt %
<u>XVI</u>	a	H	H	Me	Cl	107	86
	b	H	H	Me	Br	98	83
	c	H	Me	Me	Br	122-123	50
	d	Me	H	Me	Cl	155	75
	e	Me	H	H	Cl	178	80
<u>XVI'</u>		X _j =Br	H	H	Me	148	10

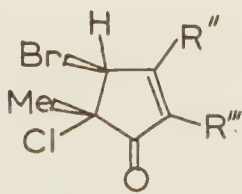
TABLEAU 14 - Points de fusion et rendements obtenus en dimères de cyclopentadiénones XVI.



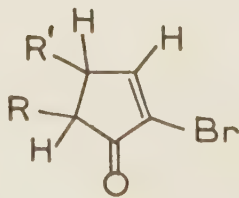
XVI

Composé		R''	R'''	Eb °C/ mmHg	n _D ²⁰	d ₂₀ ⁴	R M		F°C 2,4 DNPH	I _A ¹⁷⁰	I _P ¹⁷⁰	Rdt %
							théo.	Exp.				
III Aα		H	H	87/1,5	1,541	1,601	39,88	41,02	déc.	1226	1696	55
III Bα		Me	H	73/0,1	1,540	1,542	44,50	48,60	déc.	1302	1878	45
III Cα		Me	Me	88/0,2	1,531	1,454	49,12	50,41	déc.	1362	1943	45
Composé		R	R'									
XVII	a	Me	H	F°C=37					117-118	1279	1872	60
	b	H	Me	81/0,3	1,541	1,622	39,88	40,57	131	1339	1964	57
	c	Me	Me	90/0,5	1,534	1,540	44,50	45,14	136-137	1338	1952	60
	d	H	Et	92/0,2	1,539	1,571	44,50	44,57	140	1433	2050	54

TABLEAU 15 - Constantes physiques, indices de rétention chromatographique et rendements de formation des bromo-4 chloro-5 et bromo-2 chloro-5 cyclopentènones.



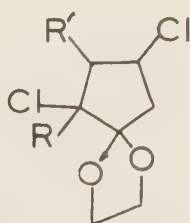
III α



XVII

Composé	R	R'	Eb °C/mmHg	n _D ²⁰	d ₂₀ ⁴	R _M		% relatifs	Rdt %
						théo.	Exp.		
IIa-1	Me	H	77/0,05	1,485	1,263	47,76	47,85	70	78
IIa-2			82/0,05	1,483	1,258	47,76	47,92	30	
IIb-1	H	Me	87/1	1,493	1,286	47,76	47,41	50	82
IIb-2								25	
+ IIb-3			90/1	1,494	1,284	47,76	47,87	25	
IIc-1	Me	Me						60	86
+ IIc-2			85/0,2	1,492	1,256	52,38	52,12	40	

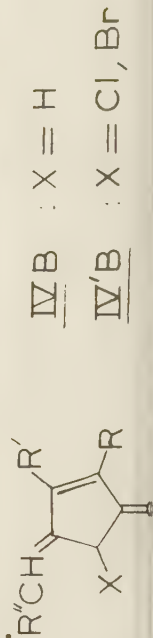
EAU 16 - Constantes physiques, pourcentages relatifs en diastéréoisomères, et rendements de formation des acétals XVIII.



XVIII

Composé		% C		% H		% X' (X)		% N		°F DNPH
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
CETONE										
IV B	13	78,62	78,41	8,25	8,43	-	-	18,47	18,14	212
	17	79,36	79,28	8,87	9,12	-	-	17,71	17,92	169
	21	79,75	79,20	9,37	9,52	-	-	16,97	16,79	146
	10	78,62	78,47	8,25	8,45	-	-	18,47	18,60	194
	15	79,36	79,61	8,87	9,02	-	-	17,71	17,96	239
	19	79,75	79,22	9,37	9,03	-	-	16,97	16,64	215
	23	80,45	79,65	9,81	9,72	-	-	16,27	15,91	175
	12	80,45	80,96	9,82	9,79	-	-	16,27	16,41	113
	16	80,85	80,66	10,18	10,11	-	-	15,63	15,59	161
	20	81,31	80,85	10,49	10,27	-	-	15,04	14,13	149
24	81,49	80,96	10,26	10,18	-	-	14,50	14,57	151	
X = Cl										
IV Ba	37	65,03	65,21	7,09	6,98	19,21	19,48	Décomposition		
X = Br										
IV Bb	37	52,42	51,66	5,72	5,98	34,88	35,72	Décomposition		

TABLEAU 17 - Microanalyse élémentaire des alkylidène-4 cyclopenténones IV B et IV'B et de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones.

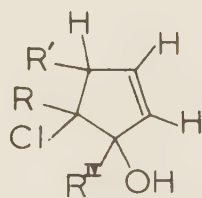


Composé	% C		% H		% Cl		% Br		% N		% Cl		% Br		F°C DNPH				
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.					
CETONE																DNPH			
III'Aa - 32	43,67	43,88	3,67	4,04	42,98	41,93	-	-	-	16,24	16,31	-	-	-	-	119			
III'Ab - 32	34,40	34,29	2,89	3,09	16,93	16,57	38,15	37,87	14,38	14,50	9,10	8,89	20,51	19,40	115				
III'Ac - 32	28,39	28,47	2,38	2,42	-	-	62,93	63,07	décomposition							DNPH			
III'Ac - 33	31,37	31,04	3,01	3,20	-	-	59,64	59,48	décomposition										
III A Δ	34,40	34,33	2,88	3,11	16,92	17,20	38,15	38,01	décomposition										
III B- Δ	37,58	37,23	3,58	3,69	15,88	15,21	35,79	36,19	décomposition										
III C- Δ	40,42	39,98	4,21	4,33	14,95	14,72	33,68	33,95	décomposition										

TABLEAU 18 - Microanalyse élémentaire des dihalogéno-4,5 cyclopenténones III et III',
III-~~Δ~~ : ces composés sont préparés par une autre méthode (cf. chapitre 3 § 33).

R	R'	IV R	% C		% H		% Cl	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
H	Me	Et	59,83	60,19	8,16	8,24	22,08	21,89
H	Me	nBu	63,64	63,80	9,09	8,99	18,79	18,69
H	Me		69,06	70,17	6,28	6,13	16,99	16,66
Me	H	nBu	63,64	63,83	9,09	9,36	18,79	17,99
Me	H		69,06	70,02	6,28	6,80	16,99	16,17

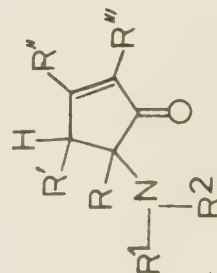
TABLEAU 19 - Résultats de la microanalyse élémentaire des chloro-5 cyclopenténols



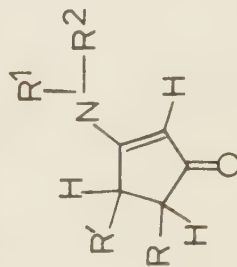
	R	R'	R''	N	R ²	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
a	Me	H	H	H	N(Me) ₂	69,02	68,87	9,42	9,51	10,07	10,12
b	Me	H	H	H	N(Et) ₂	71,86	71,69	10,25	10,08	8,38	8,27
c	Me	Me	H	H	N(Me) ₂	70,53	70,56	9,87	10,00	9,14	9,79
g	Me	H	Me	H	N(Me) ₂	70,53	70,36	9,87	10,01	9,14	9,21
h	Me	H	Me	H	N(Et) ₂	72,89	72,98	10,57	10,59	7,73	8,10
i	Me	H	Me	H	N 	74,56	74,30	9,91	9,98	7,25	7,32
j	Me	H	Me	Me	N(Me) ₂	71,81	71,67	10,25	10,38	8,38	8,47
k	Me	H	Me	Me	N(Et) ₂	73,78	73,62	10,84	10,72	7,17	7,16

XIV	R	R'	R''	N	R ¹ R ²	Enaminocétone						2,4 DNPH	
						% C		% H		% N		% N	
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
a	Me	H	H	N(CH ₃) ₂		69,02	69,20	9,42	9,48	10,07	9,92	21,94	21,88
b	Me	H	H	N(Et) ₂		71,86	72,03	10,25	10,15	8,38	8,18	20,16	20,06
c	Me	Me	Me	N(CH ₃) ₂		70,53	70,39	9,87	10,03	9,14	9,22	21,01	21,09

TABLEAU 20 - Résultats de la microanalyse élémentaire des amino-5 cyclopenténones XIII, des amino-3 cyclopenténones XIV et de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones (décomposition à la fusion).

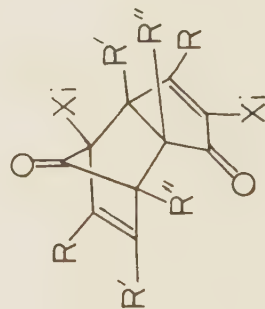


XIII



XIV

Composé	R	R'	R''	X _i	% C		% H		% Cl		% Br	
					Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
<u>XVI</u>	a	H	H	Cl	56,06	56,04	3,92	3,98	27,58	27,70	-	-
	b	H	H	Br	41,65	42,06	2,91	3,04	-	-	46,19	45,99
	c	H	Me	Br	44,95	44,70	3,77	3,65	-	-	42,73	42,81
	d	Me	H	Cl	58,98	59,16	4,95	5,09	24,86	24,78	-	-
	e	Me	H	Cl	56,06	55,98	3,92	4,05	27,58	27,49	-	-
<u>XVI'</u>	X _j = Br	H	H	Me	41,65	41,35	2,91	3,17	-	-	46,19	46,44

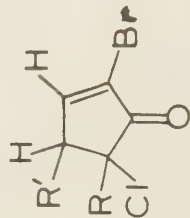
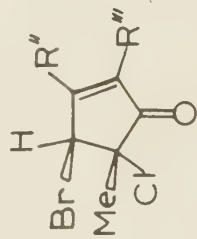


XVI

TABLEAU 21 - Résultats de la microanalyse élémentaire des dimères de cyclopentadiénones XVI.

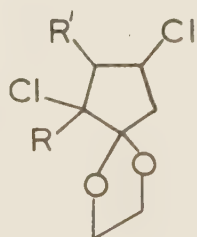
Cyclopenténones <u>III</u>											
Composé	R''	R'''	% C		% H		% Cl		% Br		
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
<u>III A-α</u>	H	H	34,40	34,33	2,89	3,11	16,93	17,20	38,15	38,01	
<u>III B-α</u>	Me	H	37,58	37,23	3,58	3,69	15,88	15,21	35,79	36,19	
<u>III C-α</u>	Me	Me	40,42	39,98	4,21	4,33	14,95	14,72	33,68	33,95	
2,4 DNPH											
Composé	R	R'	Cyclopenténones <u>XVII</u>								
			% N		% Cl		% Br				
<u>XVII</u>	a	Me	H	14,38	14,81	9,10	8,74	20,50	20,81		
	b	H	Me	14,38	14,50	9,10	8,89	20,50	19,40		
	c	Me	Me	13,88	14,12	8,79	8,46	19,80	19,68		
	d	H	Et	13,88	13,92	8,79	8,48	19,80	19,70		

TABLEAU 22 - Résultats de la microanalyse élémentaire des bromo-4 chloro-5 et des bromo-2 chloro-5 cyclopenténones et de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones.



Composé	R	R'	% C		% H		% Cl	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
<u>XVIIIa-1</u>	Me	H	45,53	45,91	5,73	5,75	33,59	33,74
<u>XVIIIa-2</u>			45,53	46,94	5,73	5,80	33,59	32,91
<u>XVIIIb-1</u>	H	Me	45,53	46,34	5,73	5,69	38,59	32,62
<u>XVIIIb-2</u>								
+ <u>XVIIIb-3</u>			45,53	45,96	5,73	5,77	33,79	32,50
<u>XVIIIc-1</u>	Me	Me						
+ <u>XVIIIc-2</u>			48,02	48,02	6,27	6,25	31,50	31,37

TABLEAU 23 - Résultats de la microanalyse élémentaire des acétals XVIII.

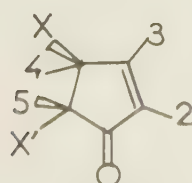


XVIII

Composé		δ_2	δ_3	δ_4	δ_X	δ_5
<u>III A</u>	1	6,20	7,70	2,81	3,35	4,17
	2	X' = Cl	6,18	7,58	3,18	3,01
		X' = Br	6,19	7,66	3,12	3,51
	3	cis	6,12	7,48	1,24	3,18
		trans	6,12	7,47	3,02	1,36
	4	cis	6,09	7,34	1,31	2,92
		trans	6,12	7,44	3,29	1,21
	Δ	6,30	7,65	5,37	-	1,78
<u>III B</u>	8	5,87	2,15	3,04	2,85	1,58
	Δ	6,13	2,30	5,23	-	1,75
<u>III C</u>	26	1,72	2,05	2,98	2,85	1,57
	40	1,82	2,18	5,13	-	1,67
	41	1,82	2,20	5,50	-	1,81
	Δ	1,82	2,22	5,37	-	1,77
<u>III'Aa</u>	32	1,92	7,09	4,88	-	4,24
	33	1,85	2,16	4,82	-	4,28
<u>III'Ab</u>	32	1,93	7,10	4,98	-	4,32
	33	1,85	2,16	4,90	-	4,37
<u>III'Ac</u>	32	1,92	7,18	5,03	-	4,41
	33	1,83	2,20	5,07	-	4,53
<u>III'B</u>	38	1,87	7,23	1,80	-	4,69

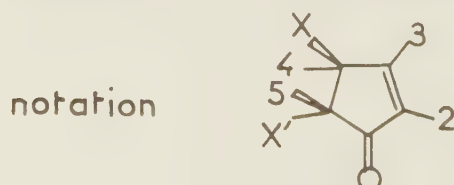
TABLEAU 24 - Déplacements chimiques ($\delta^1\text{H}/\text{TMS}$ dans le CCl_4) des protons des halogéno-5 et dihalogéno-4,5 cyclopenténones III et III'.

notation



Composé		$^3J_{23}$	$^4J_{24}$	$^4J_{2-X}$	$^3J_{34}$	$^3J_{3-X}$	$^4J_{3-5}$	$^3J_{4-5}$	J_{4-X}	$^3J_{5-X}$
<u>III A</u>	1	6,1	2,25	2,25	2,65	2,65	-	2,65	19,9	6,8
	2 $\left\{ \begin{array}{l} X' = Cl \\ X' = Br \end{array} \right.$	6,1	2,0	2,3	2,7	2,7	-	-	20,0	-
		6,1	2,1	2,8	2,45	2,45	-	-	20,2	-
	3 $\left\{ \begin{array}{l} cis \\ trans \end{array} \right.$	6,0	-	2,4	-	2,7	-	-	77,35	6,5
		6,0	2,1	-	2,2	-	-	3,0	7,45	-
4 $\left\{ \begin{array}{l} cis \\ trans \end{array} \right.$	6,1	-	2,4	-	2,3	-	-	7,4	-	
	6,1	2,0	-	2,6	-	-	-	7,6	-	
α	6,0	1,2	-	2,8	-	-	-	-	-	-
<u>III B</u>	8	1,5*	2,0	1,9	1,0*	0,9*	-	-	19,5	-
	α	1,5*	0,9	-	0,9*	-	-	-	-	-
<u>III C</u>	26	0,9**	2,0**	1,8**	1,0*	0,9*	-	-	-	-
	40	1,0**	1,8**	-	1,0*	-	-	-	-	-
	41	-	1,7**	-	0,9*	-	-	-	-	-
	α	0,9**	1,7**	-	0,9*	-	-	-	-	-
<u>III'Aa</u>	32	1,55*	2,00**	-	2,45	-	$\leq 0,1$	2,2	-	-
	33	0,9**	1,8**	-	0,7*	-	-	2,2	-	-
<u>III'Ab</u>	32	1,5*	1,85**	-	2,6	-	0,3	1,8	-	-
	33	0,9**	1,8**	-	0,9*	-	-	1,9	-	-
<u>III'Ac</u>	32	1,5*	1,7**	-	2,8	-	0,4	1,4	-	-
	33	0,9**	1,7**	-	0,8*	-	$\approx 0,4$	1,4	-	-
<u>III'B</u>	38	1,5*	-	-	-	-	-	-	-	-

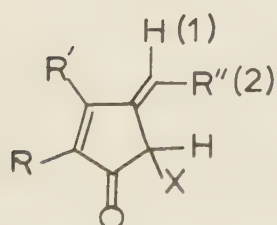
TABLEAU 25 - Constantes de couplages (Hz) des halogéno-5 et dihalogéno-4,5 cyclopenténones III et III'
*Couplages 4J et **Couplages 5J .



Composé		$\delta_{2'}$	δ_3	$\delta_{3'}$	$\delta_{4'1}$	$\delta_{4'2}$	$\delta_{4''}$	δ_5
<u>IVB</u>	8	1,82	7,48	-	5,25	5,13	-	2,89
	13 (Z) { (E) }	1,78	7,27	-	5,61	-	1,78	2,78
		1,91	7,64	-	-	5,37	1,78	2,84
	10	1,73	-	2,05	5,23	5,08	-	2,83
	15	1,70	-	2,00	5,73	-	1,75	2,73

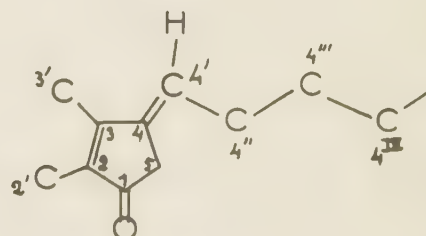
		$\delta_{2'}$	δ_3	$\delta_{4'1}$	$\delta_{4'2}$	$\delta_{4''}$	$\delta_{4'''}$	$\delta_{4^{IV}}$	δ_5
<u>IV'Ba</u>	42 (Z) { (E) }	1,88	7,43	5,87	-	2,36	1,1	-	4,48
		1,88	7,77	-	5,78	2,36	1,1	-	4,48
<u>IV'Bb</u>	42 (Z) { (E) }	1,90	7,36	5,86	-	2,36	1,1	-	4,61
		1,90	7,70	-	5,73	2,36	1,1	-	4,61
	37 (Z) { (E) }	1,89	7,44	5,88	-	2,26	1,46	0,96	4,66
		1,89	7,77	-	5,80	2,26	1,46	0,96	4,66

TABLEAU 26 - Déplacements chimiques ($\delta^1\text{H/TMS}$) des protons des alkylidène-4 cyclopentène-2 ones IV B et IV'B.



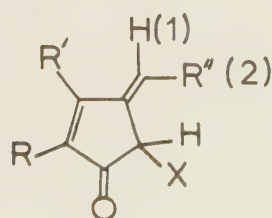
IV B : X = H

IV'B : X = Cl, Br notation



Composé		Constantes de couplage
<u>IVB</u>	8	$^{\text{gem}}J_{4'14'_2} = 0$
	13 (Z et E)	$\begin{cases} {}^4J_{4'5} = 1,60 \text{ (transoid)} \\ {}^4J_{4'_25} = 1,20 \text{ (cisoid)} \\ {}^6J_{2'4'_1} = 0,7 \\ {}^6J_{2'4'_2} = 0,7 \text{ (zig-zag)} \end{cases} \begin{cases} {}^5J_{4'5} = 1,0 \\ {}^5J_{4'_25} = 0,8 \\ {}^7J_{2'4'_1} = 0,7 \\ {}^7J_{2'4'_2} = 0,7; {}^4J_{2'3} = 1,4; {}^4J_{35} = 0,4; {}^5J_{2'5} = 0 \end{cases} \begin{cases} {}^5J_{4'3} = 0,4 \\ {}^5J_{4'_23} = 0,4 \end{cases}$
	10	$^{\text{gem}}J_{4'14'_2} = 0$
	15	${}^5J_{2'3} = 0,8$; ${}^5J_{3'5} = 0,8$
<u>IV'Ba</u>	42 (Z et E)	$\begin{cases} {}^4J_{4'5} = 1,9 \text{ (transoid)} \\ {}^4J_{4'_25} = 1,5 \text{ (cisoid)} \\ {}^4J_{2'3} = 1,4 \end{cases} \begin{cases} {}^4J_{34'_2} = 1,4 \text{ (transoid)} \\ {}^3J_{4'4''} = 7,7 \\ {}^3J_{4''4'''} = 7,7 \end{cases} \begin{cases} {}^6J_{2'4'_1} = 0,7 \\ {}^6J_{2'4'_2} = 0,7 \end{cases}$
<u>IV'Bb</u>	42 (Z et E)	$\begin{cases} {}^4J_{4'5} = 2,2 \text{ (transoid)} \\ {}^4J_{4'_25} = 1,4 \text{ (cisoid)} \\ {}^4J_{2'3} = 1,4 \end{cases} \begin{cases} {}^4J_{34'_2} = 1,4 \text{ (transoid)} \\ {}^3J_{4'4''} = 7,7 \\ {}^3J_{4''4'''} = 7,7 \end{cases} \begin{cases} {}^6J_{2'4'_1} = 0,7 \\ {}^6J_{2'4'_2} = 0,7 \end{cases}$

TABLEAU 27 - Constantes de couplage(en Hz) des différents protons des alkylidène-4 cyclopentène-2 ones IVB et IV'B.



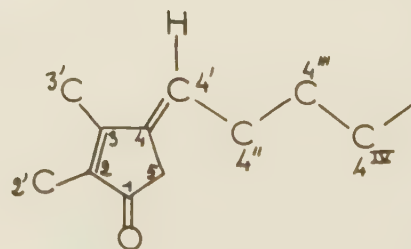
IV B

X=H

IV'B

X=Cl, Br

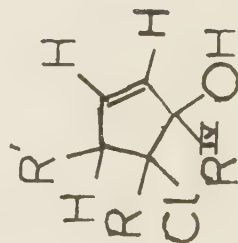
notation



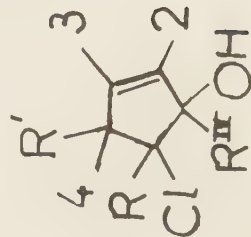
	R	R'	R ^{IV}	$\delta_{R^{IV}}$	δ_2	δ_3	δ_4	$\delta_{R'}$	δ_R	J ₂₃	J ₂₄	J _{2R'}	J ₃₄	J _{3R'}	J _{4R'}	J _{4R}
a	H	CH ₃	CH ₃	1,33	5,72	5,81	2,92	1,16	3,47	6,1	1,5	-	2,7	-	6,9	7,6
b				1,33	5,7	5,8		1,17	3,69			-			6,9	8,2
c				1,33	5,7	5,8	2,86	1,13	4,15	6,3	1,4	-	2,4	-	7,1	6,5
d	CH ₃	H	CH ₃	1,65	5,71	5,77	2,88	2,51	1,18	$\simeq 6$					$\simeq 18$	-

TABLEAU 28 - Déplacements chimiques ($\delta_{1H/TMS}$) et constantes de couplage des protons de quelques chloro-5 cyclopenténols.

dans CCl₄)

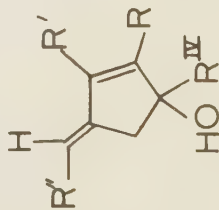


notation :

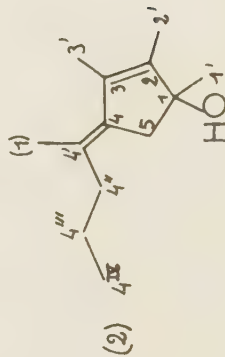


R	R'	R''	R ^{IV}	δ_{OH}	$\delta_{1'}$	$\delta_{2'}$	δ_3	$\delta_{3'}$	$\delta_{4'(1)}$	$\delta_{4'(2)}$	$\delta_{4''}$	$\delta_{4'''}$	$\delta_{4^{IV}}$	δ_5
Me	H	Et	Me {	3,15 3,15	1,29 1,29	1,80 1,80	5,80 6,01	- -	5,23 -	- 5,31	2,04 2,04	0,98 0,98	- -	2,56 2,56
Me	H	nPr	Me {	3,23 3,23	1,27 1,27	1,78 1,78	5,65 5,96	- -	5,08 -	- 5,20	1,93 1,93	1,41 1,41	0,93 0,93	2,51 2,51
Me	H	Et		2,90 2,90	- -	1,57 1,57	5,98 6,29	- -	5,31 -	- 5,27	1,99 1,99	0,98 0,98	- -	2,83 2,83
Me	Me	Et	Me	3,10	1,21	1,70	-	1,62	5,06	-	2,03	0,98	-	2,46
Me	Me	Me	Me	3,15	1,23	1,68	-	1,60	5,12	-	1,64	-	-	2,46

TABLEAU 29 - Déplacements chimiques en ppm ($\delta_{1_{H/TMS}}$ dans le CCl₄) des protons et groupes de protons des alkylidène-4 cyclopentène-2 ols.



notation



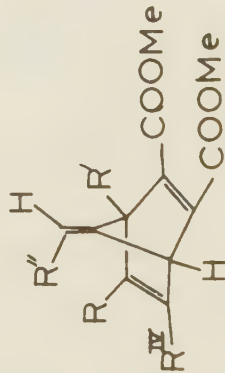
Eb °C/mm Hg	53/0,2	57/0,1
R.M.N. ¹ H/TMS en ppm (dans CCl ₄)	$\delta_{1'''} = 1,83$; $\delta_{1''} = 2,38$; $\delta_{1'} = 5,83$; $\delta_2 = 5,68$ $\delta_{3,4} \approx 1,94$; $\delta_5^{\text{ou}} = 5,98$	$\delta_{1'''} = 1,83$; $\delta_{1''} = 2,38$ $\delta_{1'} = 5,89$; $\delta_2 = 5,89$ $\delta_{3,4,5} \approx 1,85$
Absorption dans l'infra-rouge	$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ Squelette : $1325, 1375 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}} = 812 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1648 \text{ cm}^{-1}$ Squelette : $1320, 1375 \text{ cm}^{-1}$
Ultra-violet <u>Heptane</u>	$\lambda_{\text{max}} = 350,5 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 236$ $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 1,51 \cdot 10^4$	$\lambda_{\text{max}} = 360,5 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 211$ $\lambda_{\text{max}} = 254,5 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 1,49 \cdot 10^4$
<u>Méthanol</u>	$\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 189$ $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 1,30 \cdot 10^4$	$\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 190$ $\lambda_{\text{max}} = 255,5 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 1,24 \cdot 10^4$
Rendement %	85 %	84 %

TABLEAU 10 - Points d'ébullition, paramètres spectroscopiques et rendements de formation des fulvènes.

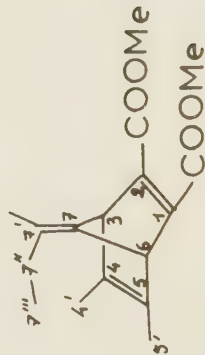
R	R'	R''	R ^{IV}	$\delta_{(\text{COOMe})}$	$\delta_{(\text{COOMe})}$	δ_3	$\delta_{3'}$	$\delta_{4'}$	$\delta_{5'}$	δ_6	$\delta_{7'}$	$\delta_{7''}$	$\delta_{7'''}$	$^5J_{63}$	$^3J_{7,7''}$	$^4J_{67'}$	$^5J_{4,5'}$	Rdt *
Me	H	Et	Me	3,815	3,815	3,815	-	1,82	1,82	4,04	4,195	1,885	0,89	2,7	7,3	0,65	-	90
Me	H	nPr	Me	3,76	3,76	3,78	-	1,83	1,83	4,06	4,21	1,66	1,875	2,65	7,4	0,70	-	70
Me	Me	Et	Me	3,67	3,71	-	1,34	1,81	1,69	4,00	4,075	1,91	0,91	-	7,4	0,70	1,25	91
Me	Me	Me	Me	3,63	3,66	-	1,31	1,78	1,65	3,96	4,04	1,45	-	-	6,7	0,70	1,24	65

TABLEAU 31 - Paramètres R.M.N. ($\delta_{\text{H/TMS}}$ en ppm et J en Hz dans CCl_4) et rendements de formation des alkyldène-7 norbornadiènes-1,4.

* Les rendements sont calculés par rapport à l'alcool.



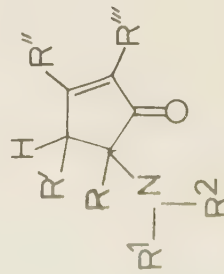
notation



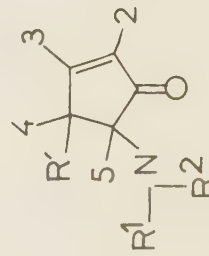
Composé	R	R'	R''	R'''	$N \begin{smallmatrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{smallmatrix}$	δ_2	δ_3	δ_4	$\delta_{R'}$	δ_5	δ_{N-CH_3}	δ_{N-CH_2}
<u>XIII</u>	a	Me	H	H	H	N(Me) ₂	6,01	7,65	2,79	2,41	2,17	-
	b	Me	H	H	H	N(Et) ₂	6,02	7,53	2,85	2,48	0,96	2,58
	c	Me	Me	H	H	N(Me) ₂	5,88	7,50	2,74	1,18	2,17	-
	g	Me	H	Me	H	N(Me) ₂	5,77	2,17	2,79	2,31	2,18	-
	h	Me	Me	Me	H	N(Et) ₂	5,84	2,20	2,81	2,32	1,03	2,60
	j	Me	H	Me	Me	N(Me) ₂	1,60	2,01	2,66	2,11	2,13	-
	k	Me	H	Me	Me	N(Et) ₂	1,61	1,98	-	-	0,96	2,46

<u>XIV</u>						δ_2	δ_4	$\delta_{R'}$	δ_5	δ_R	δ_{N-CH_3}	δ_{N-CH_2}
	a	Me	H	-	-	N(Me) ₂	5,87			1,12	2,75	-
	b	Me	H	-	-	N(Et) ₂	5,93			1,11	1,05	3,25
	c	Me	Me	-	-	N(Me) ₂	5,79	1,74	1,10	2,30	2,74	-

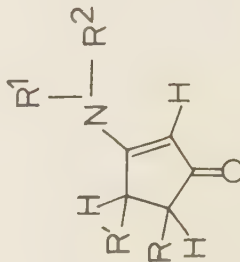
TABLEAU 32 - Déplacements chimiques en ppm ($\delta_{H/TMS}$ dans CCl₄) des protons et groupes de protons des amino-5 et amino-3 cyclopenténones XIII et XIV.



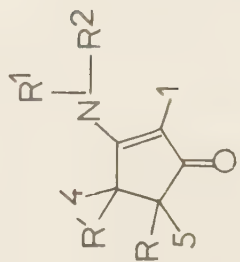
notation



;



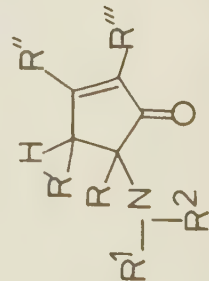
notation



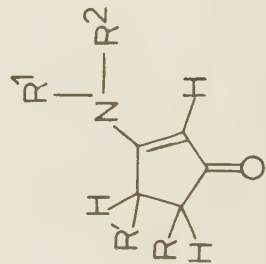
Composé		R	R'	R''	R'''	$\begin{smallmatrix} R' \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R' \end{smallmatrix}$	$^3J_{23}$	$^4J_{24}$	$^4J_{2R'}$	$^3J_{34}$	$^3J_{3R'}$	$J_{4R'}$
XIII	a	Me	H	H	H	N(Me) ₂	6,1	2,30	2,10	2,66	2,94	19,4
	b	Me	H	H	H	N(Et) ₂	6,1	2,30	2,10	2,60	3,00	19,2
	c	Me	Me	H	H	N(Me) ₂	6,0	2,40	-	2,60	-	7,5
	g	Me	H	Me	H	N(Me) ₂	*1,5	2,0	~2,0	*1,0	*0,9	19,1
	j	Me	H	Me	Me	N(Me) ₂	**~1			*~1	*~1	19,0
XIV	a	Me	H	-	-	N(Me) ₂	J_{24}	$J_{2R'}$	$J_{4R'}$	J_{45}	$J_{5R'}$	J_{5R}
	b	Me	H	-	-	N(Et) ₂	2,9	2,9				7,1
	c	Me	Me	-	-	N(Me) ₂	3,0	3,0				7,1
							2,8	-	7,2	3,5	-	7,0

TABLEAU 33 - Constantes de couplage (en Hz) entre les différents protons des amino-5 et des amino-3 cyclopenténones XIII et XIV.

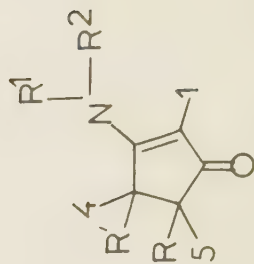
* Couplages $^4J_{5J}$
** Couplages



XIII

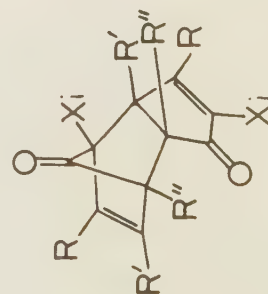


XIV

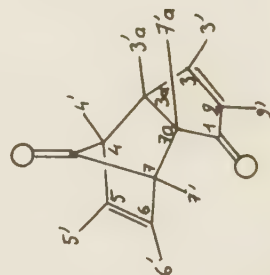


Composé	R	R'	R''	X _i	4J _{2'3a}	3J _{33a}	4J _{3'3a}	5J _{3'7a}	4J _{3a5}	5J _{3a6}	3J _{3a7a}	3J ₅₆	4J _{56'}	4J _{65'}	3J ₆₇	4J _{67a}	4J _{77a}
<u>XVI</u>	a	H	H	Me	Cl	-	3,0	-	*	*	-	7	-	-	-	-	-
	b	H	H	Me	Br	-	3,05	-	*	*	-	6,9	-	-	-	-	-
	c	H	Me	Me	Br	-	-	-	-	-	-	-	1,65	-	-	-	-
	d	Me	H	Me	Cl	-	-	0,95	-	0,45	-	-	-	1,70	-	-	-
	e	Me	H	H	Cl	-	-	0,95	-	0,45	6,55	-	-	1,75	3,95	0,45	4,75
<u>XVI'</u>	X _j =Br	H	H	H	Me	1,75	-	-	-	0,35	6,20	-	-	-	3,95	0,35	4,65

TABLEAU 35 - Constantes de couplage(J(en Hz)) des dimères de cyclopentadiénones dans le CDCl₃.



notation

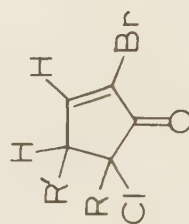


XVI

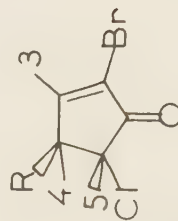
* Nous n'avons pu mesurer ces couplages avec exactitude car les protons 5 et 6 sont quasiment isochrones.

Composé		R	R'	δ_3	δ_4	$\delta_{R'}$	δ_5	$J_{4-R'}$	$^3J_{3-4}$	$^3J_{3-R'}$	$^3J_{4-5}$	$^3J_{R'-5}$
<u>XVII</u>	a	Me	H	7,70	3,17	3,01	1,70	19,4	3,0	3,0	-	-
	b (cis)	H	Me	7,74	1,28	3,36	4,52	7,2	-	3,0	-	6,5
	b(trans)			7,64	3,06	1,42	3,88	7,3	2,6	-	2,9	-
	c (cis)	Me	Me	7,58	1,33	3,00	1,62	7,3	-	2,6	-	-
	c(trans)			7,68	3,31	1,25	1,54	7,5	2,8	-	-	-

TABLEAU 36 - Déplacements chimiques ($\delta_{1H/TMS}$ en ppm) et constantes de couplage (J en Hz dans CCl_4) des bromo-2 chloro-5 cyclopenténones XVII.



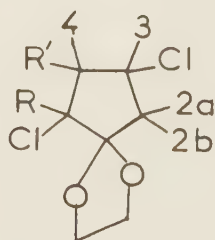
notation



XVII

Composé	R	R'	δ_{2a}	δ_{2b}	δ_3	δ_4	$\delta_{R'}$	δ_R
XVIIIa-1	Me	H	2,856	2,174	4,51	2,768	2,362	1,615
XVIIIa-2	Me	H	2,61	2,51	4,29	2,69	2,57	1,54
XVIIIb-1	H	Me	2,58	2,30	3,69	2,27	1,225	3,58
XVIIIb-2	H	Me	2,64	2,45	4,38		1,225	
XVIIIb-3	H	Me	2,86	2,37			1,225	
XVIIIc-1	Me	Me	2,855	2,105	3,98	2,365	1,190	1,470
XVIIIc-2	Me	Me	2,610	2,260	4,15	2,650	1,155	1,365

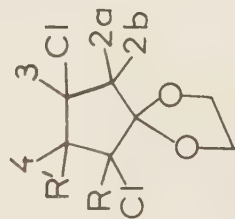
TABLEAU 37 - Déplacements chimiques ($\delta_{1H/TMS}$ dans $CDCl_3$) des protons des acétals XVIII.



XVIII

Composé	R	R'	$^2J_{2a2b}$	$^3J_{2a3}$	$^4J_{2a4}$	$^4J_{2aR'}$	$^3J_{2b3}$	$^4J_{2b4}$	$^4J_{2bR'}$	$^3J_{34}$	$^3J_{3R'}$	$J_{4R'}$	$^3J_{4R}$
<u>XVIIIa-1</u>	Me	H	15,1	9,75	0,5	0,5	4,55	0,4	0	7,8	7,5	14,35	-
<u>XVIIIa-2</u>	Me	H	14,5	5,7	0	0,5	9,0	0,5	0,5	6,4	8,5	14,7	-
<u>XVIIIb-1</u>	H	Me	14,8	8,7	0,4	-	8,4	0	-	9,7	-	6,6	11,85
<u>XVIIIb-2</u>	H	Me	15,8	6,4	0	-	2,5	0,5	-	5,4	-	6,5	
<u>XVIIIb-3</u>	H	Me	15,4	9,6			5,7				-	6,5	
<u>XVIIIc-1</u>	Me	Me	15,2	10,3	0,4	-	4,5	0	-	9,3	-	6,7	-
<u>XVIIIc-2</u>	Me	Me	15,2	9,8	0	-	5,5	0,4	-	9,3	-	7	-

TABLEAU 37a - Constantes de couplage (en Hz) entre les différents protons des acétals XVIII



Composé		$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})	$\nu_{C-X'}$ (cm^{-1})	ν_{C-X} (cm^{-1})
<u>III A</u>	1	1715 FF	1585 F	752 F	-
	2 ($X' = \text{Cl}$)	1715 FF	1585 F	748 F	-
	3(cis+trans)	1716 FF	1582 F	746 F	-
	4(cis+trans)	1720 FF	1585 F	772 F	-
<u>III C</u>	26	1715 FF	1654 F	765, 695, 672 f	-
	27	1715 FF	1652 F	745 f	-
	28	1712 FF	1648 F	765f, 725 f	-
<u>III'Aa</u>	32	1730 FF	1635 F	770 et 840 F	
<u>III'Ab</u>		1730 FF	1635 F	770 et 815 F	
<u>III'Ac</u>		1725 FF	1630 F	725 et 775 F	

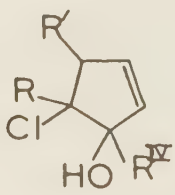
TABLEAU 38 - Infra-rouge - Fréquence d'absorption des principaux vibrateurs de quelques halogéno-5 et dihalogéno-4,5 cyclopentènonés III et III'.

Composé		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$ endo	$\nu_{C=C}$ exo	ν_{C-X}
<u>IV B</u>	13 (Z et E)	1700 FF	1610 F	1660 F	-
	17 (Z et E)	1700 FF	1608 F	1655 m	-
	21 (Z et E)	1700 FF	1600 F	1655 m	-
	10	1695 FF	1615 F	1665 m	-
	15	1695 FF	1612 F	1655 m	-
	19	1695 FF	1610 F	1655 m	-
	23	1695 FF	1612 F	1655 m	-
	12	1695 FF	1600 F	1657 m	-
	16	1695 FF	1600 F	1657 m	-
	20	1695 FF	1600 F	1655 m	-
	24	1695 FF	1600 F	1655 m	-
<u>IV' Ba</u>	42	1715 FF	1595 F	1655 m	670, 685 et 710 m

TABLEAU 39 - I.R. - Fréquence d'absorption (cm^{-1}) des principaux vibrateurs
des alkylidène-4 cyclopentène-2 ones IV B et IV' B.

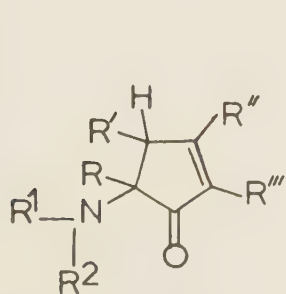
R	R'	$\overset{\text{IV}}{\text{R}}$	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C-Cl}} (\text{cm}^{-1})$
H	Me	Et	3435 FF	1605 ff	730 f
H	Me	n-Bu	3440 FF	1605 ff	735 f
H	Me		3420 FF	1615 ff	740 f
Me	H	Et	3400 FF	1615 ff	750 f
Me	H	nBu	3410 FF	1615 ff	730-760 f
Me	H		3440 FF	1605 ff	735 f

TABLEAU 40 - Infra-Rouge - Fréquences d'absorption des principaux vibrateurs des chloro-5 cyclopenténols.

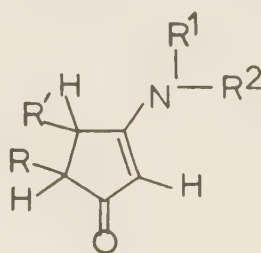


Composé		R	R'	R''	R'''	$N \begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$	$\nu_{C=O} (cm^{-1})$	$\nu_{C=C} (cm^{-1})$
<u>XIII</u>	a	Me	H	H	H	$N(Me)_2$	1705 FF	1590 f
	b	Me	H	H	H	$N(Et)_2$	1710 FF	1590 f
	c	Me	Me	H	H	$N(Me)_2$	1710 FF	1590 f
	g	Me	H	Me	H	$N(Me)_2$	1705 FF	1610 F
	h	Me	H	Me	H	$N(Et)_2$	1710 FF	1620 F
	j	Me	H	Me	Me	$N(Me)_2$	1700 FF	1650 F
	k	Me	H	Me	Me	$N(Et)_2$	1700 FF	1650 F
<u>XIV</u>	a	Me	H	-	-	$N(Me)_2$	1695 FF	1610 F
	b	Me	H	-	-	$N(Et)_2$	1700 FF	1605 F
	c	Me	Me	-	-	$N(Me)_2$	1700 FF	1610 F

TABLEAU 41 - Fréquences d'absorption dans l'infra-rouge des principaux vibrateurs des amino-5 et des amino-3 cyclopenténones.



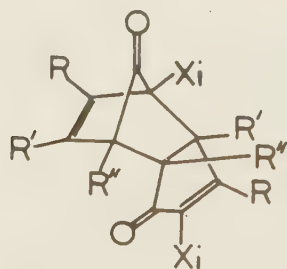
XIII



XIV

Composé		R	R'	R''	X _i	$\nu_{C=O}$ (pont) (cm ⁻¹)	$\nu_{C=O}$ (conjugué) (cm ⁻¹)	$\nu_{C=C}$ (cm ⁻¹)
<u>XVI</u>	a	H	H	Me	Cl	1800 FF	1720 FF	1590 ff
	b	H	H	Me	Br	1800 FF	1720 FF	1590 ff
	c	H	Me	Me	Br	1790 FF	1720 FF	1590 ff
	d	Me	H	Me	Cl	1800 FF	1710 FF	1620 f
	e	Me	H	H	Cl	1800 FF	1715 FF	1620 f
<u>XVI'</u>		X _j =Br	H	H	Me	1785 FF	1695 FF	1620 f

TABLEAU 42 - Fréquences d'absorption dans l'Infra-rouge des principaux
vibrateurs des dimères de cyclopentadiénones.



XVI

Composé		Ethanol		n-heptane	
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$
<u>IV B</u>	13 (Z et E)			279	1,32
	17 (Z et E)	288	1,13	280	1,41
	21 (Z et E)	286	1,54	280,5	1,31
	10			265,5	1,46
	15	286	1,58	276,5	1,11
	19	286	1,30	277	1,41
	23	287	1,45	277,5	1,32
	20	288	1,07	279	1,14
	24	288,5	1,04	279,5	1,38

TABLEAU 43 - Absorption dans l'U.V. des alkylidène-4 cyclopentènones IVB en solution dans l'éthanol et le n-heptane.

